доклады

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

'едакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, кад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), кад. А. Л. Курсанов; акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный ведактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

TOM 116, No 4

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМАТИК А	Cmp.
М. А. Айзерман и Ф. Р. Гантмахер. Устойчивость по линейному приближению	
периодических решений системы дифференциальных уравнений с разрывными правыми частями	527 5 31
А. Е. Гельман. О приводимости одного класса систем дифференциальных уравнений с квазипериодическими коэффициентами	535
А. А. Кириллов. Представления группы вращений n -мерного евклидова пространства сферическими векторными полями А. И. Кошелев. Об ограниченности в L_D производных решений эллиптических	538
уравнений и систем	542
Дарбу через аналитические функции	545 549
вида в связи с обратимостью в полугруппах преобразований	552
А. М. Роднянский. О вполне непрерывных векторных полях в банаховом пространстве	556
 Ю. В. Сидоров. Задача Коши для систем линейных дифференциальных уравнений в частных производных с весом больше единицы В. Ф. Ткачев. О новых достаточных условиях устойчивости, полуустойчи- 	560
вости и неустойчивости предельного цикла уравнения $\frac{dy}{dx} = \frac{P(x,y)}{Q(x,y)}$	564
П. Л. Ульянов. О перестановках тригонометрической системы	568
ДРОМЕХ АНИК А	
г. М. Шефтер. Асимптотическое решение уравнений одномерного неустановившегося движения идеального газа с цилиндрической симметрией	572
ТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
В. Г. Меламед. О решении задачи Стефана сведением к системе обыкновенных дифференциальных уравнений	577

MA

ФИЗИКА	Cmp
Б. С. Джеленов, О. Е. Крафт и Б. К. Преображенский. Исследование β^+ -распада	58
в Ho ¹⁶⁰	
двухатомных молекул	584
холодных источников света	588
ГЕОФИЗИК А	
О. Д. Шебалин. Турбулентная вязкость в мелководном море, обусловленная волнением	59
БИОФИЗИК А	
С. В. Конев. Спектры флуоресценции и спектры действия флуоресценции некоторых белков	59
ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Г. М. Алиев и Г. Б. Абдуллаев. О влиянии примеси хлора на теплопроводность селена	59
ЭНЕРГЕТИК А	
О. П. Демченко. К вопросу о введении связей по возмущающим воздействиям в системах автоматического регулирования	60
КРИСТ АЛЛОГР АФИЯ	
Е. В. Колонцова и И. В. Телегина. О механизме образования полос сброса.	60
ХИМИЯ	
Б. И. Лосев и Ю. И. Захарова. Влияние хлорнокислых солей на полимеризацию	
стирола	60
вание системы κ -парафиновых углеводородов C_{20} — C_{30} и C_{30} — C_{32} О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили. Кинетика реакции элект-	61
рофильного замещения у насыщенного углеродного атома	61
катализаторе	62
ФИЗИЧЕСК АЯ ХИМИЯ	
В. В. Бакакин, И. Н. Плаксин и Е. М. Чаплыгина. Влияние газов на флотируе-	
мость некоторых несульфидных минералов в зависимости от их кристалли- ческой структуры	62
Н. А. Гришин, С. С. Воюцкий и М. М. Гудимов. О механизме сваривания орга-	
нических стекол	62
тического окисления водорода на палладии	63
эмульсий	63 и-
тельно-восстановительных фотореакциях ксантеновых красителей	64
ГЕОХИМИЯ	
И. И. Волков и Э. А. Остроумов. Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря	64
БИОХИМИЯ	
И. А. Чудинова. К механизму взаимодействия токсических веществ злокачественных опухолей с каталазой	64
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
М. А. Безбородов и Н. М. Бобкова. Влияние цезия на светопреломление сили- катных стекол	65

	Cmp.
 С. С. Лисняк, Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров. Восстановление высших окислов железа с графитом и древесным углем с добавками Na₂CO₈ и K₂CO₈. В. А. Малюсов, Н. А. Малофеев и Н. М. Жаворонков. О коэффициенте разде- 	656
ления смесей при испарении в высоком вакууме	660
<u>ГЕОЛОГИЯ</u>	
А. П. Лебедев. О посленижнеюрских трапповых интрузиях низовьев Под- каменной Тунгуски	665
А. И. Шалимов. К вопросу структурно-тектонического районирования Антарктиды	667
ГИДРОГЕОЛОГИЯ	001
Я. Б. Финкельштейн, В. А. Филонов, В. Н. Сойфер и М. П. Обухова. Опыт применения трития в качестве индикатора для изучения динамики подземных	
BOZ	671
ПЕТРОГРАФИЯ	
А. У. Литвиненко. О рудообразующих карбонатах из киммерийских отложений керченского и других месторождений Приазовского железорудного бассейна	673
ПАЛЕОНТОЛОГИЯ	
Ф. А. Журавлева. О семействе Pseudorthoceratidae Flower et Caster, 1935 Е. И. Зубцов, Е. И. Зубцова и А. Д. Миклухо-Маклай. Новые находки морских	677
пермских отложений в Тянь-Шане	681
ГЕНЕТИК А	
А. И. Купцов. Асимметрия кривых изменчивости у диких растений в культуре	684
ГИДРОБИОЛОГИЯ	
3. А. Виноградова. Биохимический состав планктона Черного моря	688
АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ	
И. Н. Полухина. Об отверстии в колеоптиле проростков пшеницы и ржи	694
РИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов и К. Г. Гараева. О распределении и превращении	
метилового эфира α-нафтилуксусной кислоты в клубнях картофеля Р. Х. Турецкая. Влияние стимулятора роста и внешней среды на преодоление полярности] у черенков винограда и вишни	696 699
МОРФОЛОГИЯ	
Л. Н. Вейцман. О некоторых морфологических особенностях цесарок и кур-лег-	11/43
горнов Л. П. Татаринов. Механизм движения языка бесхвостых земноводных	703 707
РИЗИОЛОГИЯ	
П. А. Коржуев и В. П. Галкина. Количество крови и гемоглобина в организме птиц в период инкубации	710
CONTENTS	
MATHEMATICS	Pages
M. A. Aiserman and F. R. Gantmacher. The determination of stability by means of a linear approximation of periodic solutions of simultaneous differential equa-	527
tions with discontinuous right-hand sides	531
tions containing quasiperiodic coefficients	535
 A. A. Kirillov. The representations of the group of rotations of an n-dimensional Euclidean space by spherical vector fields. A. I. Koshelev. On the boundedness in L_p of derived solutions of elliptical equa- 	538
tions and elliptical systems	542
	523

		ugu
	 Yu. P. Krivenkov. A representation of solutions of Euler—Poisson—Darboux's equation with analytical functions Yu. V. Linnik. Some theorems on the resolution of infinitely divisible laws into components E. S. Liapin. On the existence and uniqueness of a solution to the general type 	54:
	of equation in connection with reversibility in semigroups of transformations	55: 55:
	Yu. V. Sidorov. Cauchy problem for a system of linear partial differential equations with a weight exceeding unity	56
	instability of the limit cycle of the $\frac{dy}{dx} = \frac{P(x, y)}{Q(x, y)}$ equation P. L. Ulianov. Permutations within a trigonometric system	564 564
FLUI	TD MECHANICS	
	G. M. Shefter. An asymptotic solution of equations for one-dimensional unsteady motion of ideal gas with a cylindrical symmetry	572
MAT	HEMATICAL PHYSICS	
	V. G. Melamed. A solution of Stephan's problem by reduction to a system of ordinary differential equations	57
PHY	SICS	
	B. S. Dzhelepov, O. F. Kraft and B. K. Preobrazhensky. A study of the β+ decay	58:
	in Ho ¹⁶⁰	584
	diatomic molecules	
	sources	58
GEOF	PHYSICS	
	O. D. Shebalin. Turbulent viscosity in a shallow sea, due to waves	591
BIOP	HYSICS	
	S. V. Konev. Fluorescence spectra and fluorescence action spectra of some proteins	594
TECH	HNICAL PHYSICS	
	G. M. Aliev and 'G. B. Abdullaev. The effect of chlorine admixtures on the thermal conductivity of selenium	598
ENE	RGETICS	
	O. P. Demchenko. On the insertion of bonds against the disturbing action in automatic control systems	60:
CRY	ST ALLOGR APHY	
	E. V. Kolontsova and I. V. Telegina. The mechanism of the formation of kink bands	605
CHE.	MISTRY	
	B. I. Losev and Yu. I. Zakharova. The effect of perchlorates on styrene polymerization N. A. Nechitailo, L. M. Rosenberg, E. M. Terentieva and A. V. Topchiev.	609
	Investigation of systems of n-paraffins C_{20} — C_{30} and C_{30} — C_{32} O. A. Reutov, I. P. Beletskaia and R. E. Mardaleishvili. The kinetics of the	613
	electrophile substitution at a saturated carbon atom. N. I. Shuikin and I. F. Belsky. The hydrogenolysis of furane homologues on a platinum catalyst.	617
PHY	SICAL CHEMISTRY	92
	V. V. Bakakin, I. N. Plaksin and E. M. Chaplygin. The influence of gases on the flotability of certain non-sulphide minerals, as related to their crystalline	
	structure	62

ı	Po	ages
ı	N. A. Grishin, S. S. Voiutsky and M. M. Gudimov. The mechanism of organic glass fusion	629
ı	V. B. Kazansky and V. V. Voevodsky. The rôle of hydrogen atoms in the catalytic oxidation of hydrogen on palladium	633
ı	M. M. Kusakov and A. A. Petrov. The rheological properties of surface layers at the	
ı	oil—water interface and their rôle in the stability of oil emulsions V. F. Tsepalov and I. J. Shlapintokh. On intermediate products in redox	637
ı	photoreactions of xanthene dyes	641
ĺ	GEOCHEMISTRY	
Name and Address of the Owner, where	I. I. Volkov and E. A. Ostroumov. Concretions of iron sulphide in Black Sea depo-	015
	sits	645
İ	I. A. Chudinova. On the mechanism of interaction between the toxic substances of	
	malignant growths and catalase	649
	CHEMICAL TECHNOLOGY	
	 M. A. Bezborodov and N. M. Bobkova. The influence of caesium on the refraction of light by silicate glass	652
	des by graphite and charcoal added with Na ₂ CO ₃ and K ₂ CO ₃	656
	for mixtures under high vacuum evaporation	660
-	GEOLOGY	
	A. P. Lebedev. On Post-Lower Jurassic trap intrusions of the lower reach of the	
	Podkamennaia Tunguska river	665
	Antarctis	667
	HYDROGEOLOGY	
	J. B. Finkelstein, V. A. Filonov, V. N. Seufer and M. B. Obukhova. An attempt to apply tritium as an indicator for studying the dynamic of underground waters	671
l	PET ROGR APHY	
	A. U. Litvinenko. On ore-forming carbonates from Cimmerian layers of the Kerch and other deposits of the Near-Azov iron-ore basin	673
	PALAEONTOLOGY	
	F. A. Zhuravleva. On the family Pseudorthoceratidae Flower et Caster, 1935	677
	E. I. Zubtsov, E. I. Zubtsova and A. D. Miklukho-Maklay. New discoveries of marine Permian deposits in the Tien-Shan	681
	GENETICS	
	A. I. Kuptsov. The asymmetry of variation curves in wild plants under cultivation	684
	HY DROBIOLOGY	
	Z. A. Vinogradova. The biochemical composition of the Black Sea plankton	688
	A. K. Heinrich. The distribution of Calanus tenuicornis Dana and Calanus lighti Bowman in the northern part of the Pacific	691
	PLANT ANATOMY	an 1
	I. N. Polukhina. On the coleoptile aperture in the seedlings of wheat and rye	694
	PLANT PHYSIOLOGY	
	Yu. V. Rakitin, A. V. Krylov and K. G. Garaieva. On the distribution and transfor-	
	mation of methyl ether of α-naphthylacetic acid in potato-tubers	696
	affected by growth stimulants and external agencies	699
		525

MORPHOLOGY	Pages
L. N. Veizman. On certain morphological peculiarities of Numida and Leghorn-fawlsL. P. Tatarinov. The mechanism of lingual movements in Anura	703 707
PHYSIOLOGY	
P. A. Korzhuyev and V. P. Galkina. The amount of blood and haemoglobin in the organism of a bird at the period of incubation	710

Т-10525 Подписано к печати 19/XI 1957 г. Тираж 5900 экз. Заказ 2014. Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. 6. Печ. л. 16,44+3 вклейки. Уч.-изд. л. 16,2.

²⁻я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

М. А. АЙЗЕРМАН и Ф. Р. ГАНТМАХЕР

УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ЛИНЕЙНОМУ ПРИБЛИЖЕНИЮ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С РАЗРЫВНЫМИ ПРАВЫМИ ЧАСТЯМИ

(Представлено академиком И.Г. Петровским 23 IV 1957)

Исследуется устойчивость по Ляпунову периодического решения* $z_i = z_i(t)$ с периодом τ системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dz_i}{dt} = f_i(z_1, \ldots, z_n, t). \tag{1}$$

Правые части f_i заданы в некотором бесконечном криволинейном цилиндре C, имеющем своей осью кривую $z_i = \widetilde{z}_i(t)$.

Пусть бесконечная последовательность гиперповерхностей («поверхно-

тей разрыва»)

$$\boldsymbol{F}_{\alpha}\left(\boldsymbol{z}_{1},\ldots,\ \boldsymbol{z}_{n},t\right)=0\tag{2}$$

рассекает цилиндр C на области H_{α} , а интегральная кривая $z_i = \widetilde{z_i}(t)$ пересекает гиперповерхности (2) в точках M_{α} при $t=t_{\alpha}$, переходя с ростом t с «отрицательной» на «положительную» сторону гиперповерхности (2).

Мы будем предполагать, что правые части f_i уравнений (1) в цилиндре

С удовлетворяют условиям: 1°. Функции f_i непрерывны в каждой области H_{α} (включая границы $F_{\alpha-1} = 0$ и $F_{\alpha} = 0$), а при переходе с отрицательной на положительную сторону гиперповерхности $F_{\alpha}=0$ функции f_{i} могут испытывать разрывы первого рода. Величину разрыва f_i в точке M_{α} обозначим через ξ_i^{α} .

 2° . Функции f_i в каждой области H_{α} дифференцируемы относительно $z_1,\ldots,\,z_n$ в точках интегральной кривой $z_i=z_i\,(t)\,(t_{lpha-1}\leqslant t\leqslant t_lpha),$ и при этом дифференцируемость равномерна относительно t, т. е.**

$$f_i(z_1,\ldots,z_n,t)=f_i(\widetilde{z}_1,\ldots,\widetilde{z}_n,t)+\sum_{j=1}^n\left(\frac{\partial f_i}{\partial z_j}\right)_{z=\widetilde{z}(t)}(z_j-\widetilde{z}_j)+o(\rho), (3)$$

где
$$\rho = \left(\sum_{j=1}^{n} [z_j - \widetilde{z_j}(t)]^2\right)^{1/2}$$
 и $\frac{o(\rho)}{\rho} \to 0$ равномерно относительно t $(t_{\alpha-1} \leqslant t \leqslant t_{\alpha})$.

цилиндра C непрерывные частные производные по всем переменным.

^{*} Здесь и далее латинские индексы i,j пробегают значения 1,2,...,n (n — фиксированное целое число), а греческий индекс α пробегает бесконечную последовательность значений $1,2,\ldots$ ** Условие 2° заведомо выполняется, если функции f_i имеют в каждой части H_{α}

 3° . Выполняются условия, обеспечивающие существование и единственность решения системы (1) в каждой области H_{α} при заданных начальных значениях функций z_i , а также условия беспрепятственного продолжения по непрерывности интегральной кривой из области H_{α} в следующую область $H_{\alpha+1}$.

 4° . Функции f_i периодичны относительно t с периодом τ :

$$f_i(z_1, \ldots, z_n, t+\tau) \equiv f_i(z_1, \ldots, z_n, t).$$
 (4)

Кроме того, поверхности разрыва (2) в цилиндре C удовлетворяют условиям:

 5° . Гиперповерхности $F_{\alpha}=0$ не пересекаются друг с другом.

6°. Каждая из функций F_{α} непрерывна, а в точках M_{α} — гладкая; по одну сторону поверхности $F_{\alpha} = 0$ имеет место $F_{\alpha} > 0$, а по другую $F_{\alpha}^{\alpha} < 0$.

 7° . При параллельном сдвиге вдоль оси t на величину τ семейство гиперповерхностей (2) переходит само в себя, а в пределах периода τ

число пересекаемых гиперповерхностей конечно.

Определим теперь «систему линейного приближения» для системы (1)

по отношению к решению $z_i = z_i(t)$ следующим образом:

1°. Интегральные кривые этой системы между плоскостями $t=t_{\alpha-1}$ и $t=t_{\alpha}$ непрерывны и удовлетворяют в этой области системе линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i^{\dagger}}{\partial z_j}\right)_{z = \widetilde{z}(t)} x_j, \tag{5}$$

где коэффициенты $(\partial f_i/\partial z_j)_{z=\widetilde{z}(t)}$ вычисляются, исходя из функций f_i в области H_α .

 2° . При пересечении плоскостей $t=t_{\alpha}$ интегральные кривые $x_i=x_i(t)^{\circ}$ испытывают разрывы, определяемые из линейных соотношений

$$x_i(t_{\alpha}+0)$$
 $i: t_{\alpha}-0)=\xi_i^{\alpha}\sum_{j=1}^n h_j^{\alpha-}x_j(t_{\alpha}-0),$ (5')

где

$$h_{j}^{\alpha-} = \left[\frac{\partial F_{\alpha}/\partial z_{i}}{(dF_{\alpha}/dt)^{-}} \right]_{M_{\alpha}} \quad \left(\frac{dF_{\alpha}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial z_{i}} f_{i} + \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial t} \right). \tag{6}$$

Заметим, что, как легко проверить, условие (5') эквивалентно условию

$$x_i(t_{\alpha} + 0) - x_i(t_{\alpha} - 0) = \xi_i^{\alpha} \sum_{j=1}^n h_j^{\alpha +} x_j(t_{\alpha} + 0), \tag{5"}$$

где $h_I^{\alpha+}$ определяется из (6) после замены в знаменателе индекса минус на плюс.

Интегральные кривые нелинейной системы (1) считаются непрерывными, а интегральные кривые системы линейного приближения разрывными.

Значение так введенной системы линейного приближения определяет следующая теорема, являющаяся аналогом классических результатов относительно устойчивости по линейному приближению, установленных Ляпуновым (1) для систем уравнений вида (1) с аналитическими или непрерывными и достаточно гладкими правыми частями.

Теорема 1. Если в предположениях $1^{\circ}-7^{\circ}$ нулевое решение $x_i=0$ ристемы линейного приближения (5) + (5') асимптотически устойчиво, то и решение $z_i = \widetilde{z_i}(t)$ исходной нелинейной системы (1) асимптотинески устойчиво.

Ход доказательства теоремы состоит в следующем: записываем систему (1) в отклонениях $x_i=z_i-\widetilde{z_i}(t)$, которые затем преобразуем в

переменные уі с помощью преобразования Ляпунова

$$x_i = \sum_{j} l_{ij}(t) y_j, \tag{7}$$

где матрица $L\left(t\right)=\|l_{ij}\|$, как и у Ляпунова, определяется равенством

$$L(t) = X(t) \cdot V^{-t/\tau}. \tag{8}$$

3десь X(t) — фундаментальная матрица системы линейного приближения, а V — постоянная матрица, фигурирующая в равенстве

$$X(t+\tau) = X(t) \cdot V. \tag{9}$$

В преобразовании (7) коэффициенты $l_{ij}(t)$ — разрывные (при $t=t_{\alpha}$) функции. В переменных y_i интегральные кривые линейного приближения задаются непрерывными функциями, удовлетворяющими системе линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, одними и теми же для всех интервалов $t_{\alpha-1} \leqslant t \leqslant t_{\alpha}$

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} y_j,\tag{10}$$

a интегральные кривые исходной нелинейной системы в переменных y_i задаются разрывными функциями $y_i = y_i(t)$ с условиями разрывов

$$y_i(t_{\alpha} + 0) - y_i(t_{\alpha} - 0) = -\eta_i^{\alpha} \sum_{j=1}^n g_j^{\alpha} - y_j(t_{\alpha} - 0), \tag{11}$$

где $\eta_i^{\alpha-}$ связаны с ξ_i^{α} соотношениями

$$\xi_i^{\alpha} = \sum_{j=1}^{n} l_{ij} (t_{\alpha} - 0) \, \eta_i^{\alpha -}, \tag{12}$$

а $g_i^{\alpha-}$ в пространстве (y,t) играют ту же роль, что и величины $h_i^{\alpha-}$

в пространстве (x, t).

В дальнейшем доказательство проводится с помощью функций Ляпунова, построенных для системы (10). При этом условия разрывов (11) используются при исследовании поведения интегральных кривых нелинейной системы в «угловых» областях, заключенных между плоскостями $t=t_{\alpha}$ и соответствующими поверхностями разрывов.

Как и в классическом случае, решение $x_i = 0$ линейного приближения асимптотически устойчиво тогда и только тогда, когда все корни характеристического уравнения $\det (V - \rho E) = 0$ расположены внутри единичного круга $|\rho|=1$, и заведомо неустойчиво, если хотя бы один

корень лежит вне этого круга, т. е. для него $|\rho| > 1$. Теорема 2. Если хотя бы один из корней характеристического уравнения системы линейного приближения $\det(V-\rho E)=0$ по модулю больше единицы, то периодическое решение $z_i=\widetilde{z}_i(t)$ системы (1) неистойчиво.

Доказательство теоремы 2 аналогично классическому случаю, но учитывается компенсация скачками возможного убывания функции V вдоль

траектории в угловых областях.

Примечание 1. В классическом случае, когда правые части уравнений (1) — непрерывные и достаточно гладкие функции, линейное приближение, решающее вопрос об устойчивости, записывается в форме (5) для всего интервала $t_0 \leqslant t < \infty$. Можно показать, что и в рассматриваемом случае разрывных правых частей в системе (1) линейное приближение для всего интервала $t_0 \leqslant t < \infty$ может быть записано в форме (5), если обычную производную $\partial f_i/\partial z_j$ заменить производной в обобщенном смысле $D_j f_i$, которая отличается от обычной производной $\partial f_i/\partial z_j$ учетом членов с δ -функциями Дирака. Тогда систему линейного приближения

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} [D_j f_i]_{z = \widetilde{z}(t)} x_j \tag{13}$$

можно в развернутом виде записать так:

$$\frac{dz_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial z_j} \right)_{z = \widetilde{z}(t)} + \sum_{\alpha} \xi_i^{\alpha} h_j^{\alpha}(t) \, \delta(t - t_{\alpha}) \right] x_j, \tag{14}$$

где

$$h_{j}^{\alpha}\left(t\right)=\left[\frac{\partial F_{\alpha}/\partial z_{j}}{\partial F_{\alpha}/\partial t}\right]_{z=\widetilde{z}\left(t\right)}.$$

Отсюда сразу получаем (5) + (5').

Примечание 2. Если функции f_i непрерывны, но их частные производные испытывают разрывы при переходе через поверхности $F_{\alpha}=0$, то условия разрывов (5') отпадают, и система линейного приближения для всех $t_0 \leqslant t \leqslant \infty$ записывается в обычном виде (5), где коэффициенты $(\partial f_i/\partial z_i)_{z=\widetilde{z}(t)}$ — кусочно-непрерывные функции, испытывающие разрывы при $t=t_{\alpha}$.

Московский физико-технический институт

Поступило 18 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, Харьков, 1892.

Я. С. БУГРОВ

К ТЕОРЕМАМ ВЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 11 IV 1957)

1. Настоящая заметка посвящена исследованию вопросов, связанных с обратной теоремой вложения С. М. Никольского.

В частности, в теореме С. М. Никольского ((1), теорема 3.52,

стр. 300) доказано следующее предложение:

Пусть функция $\varphi(x_1,\ldots,x_m)$, определенная на подпространстве $R_m = \{-\infty \leqslant x_i \leqslant \infty, i = 1, \ldots, m\}, \ 1 \leqslant m \leqslant n, \ принадлежит к классу$ $\binom{n-\frac{n-m}{p}}{n}$ $(1 \leqslant p \leqslant \infty)$, причем $r-\frac{n-m}{p} > 0$ и r- положительное число. Тогда можно построить функцию $f(x_1, \ldots, x_n)$ от n переменных,

обладающую свойствами:

a) $f \in H_{pn}^{(r)}$;

6) $f(x_1, \ldots, x_m, 0, \ldots, 0) = \varphi(x_1, \ldots, x_m)$.

(Определение класса $H_{pn}^{(r)}$ см. (1), стр. 268.)

Мы будем рассматривать случай, когда $r - \frac{n-m}{p} = 0$, и покажем, приведенная выше теорема сохраняет силу, если считать, что $H_{pn}^{(0)}\!\equiv\!L_{p}\left(R_{n}
ight)$. Кроме того, мы исследуем вопрос о поведении производпных продолженной функции при подходе к многообразию R_m , эти наши результаты являются усилением соответствующих результатов Л. Д. Кудрявцева (2) в том же плане.

2. Теорема 1. Пусть $\varphi(x_1, \ldots, x_m) \in L_p(R_m)$, $1 \leqslant m \leqslant n$, $1 \leqslant p \leqslant \infty$. Tогда можно построить функцию $f(x_1, \ldots, x_n)$ от n переменных,

обладающую свойствами:

a)
$$f \in H_{pn}^{\left(\frac{n-m}{p}\right)}$$
;

6) $f(x_1, \ldots, x_m, 0, \ldots, 0) = \varphi(x_1, \ldots, x_m).$

Функция f, которая удовлетворяет условиям теоремы, имеет вид

$$f(x_1, \ldots, x_n) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^m \times$$

$$\times \int_{R_m(t_1)} K(t_1, \ldots, t_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) \varphi(t_1 + x_1, \ldots, t_m + x_m) dt_1 \ldots dt_m, \quad (1)$$

$$K(t_1, \ldots, t_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) =$$

$$= \int_{R_m(u)} \exp \left[-\sum_{1}^{m} (|u_h|+1) \left(\sum_{m+1}^{n} x_j^2\right)^{1/2}\right] \exp \left[i\sum_{1}^{m} u_h t_h\right] du_1 \dots du_m.$$

Примечание 1. В метрике L_2 теорема 1 может быть усилена. При $\frac{n-m}{2}$ целом $f(x_1,\ldots,x_n)\in W_2^{\binom{n-m}{2}}$. (Определение класса $W_p^{(l)}$ см. (8).)

Теорема 2. Функция $f(x_1, \ldots, x_n)$, определяемая равенством (1), имеет производные любого порядка (выше \overline{r}), суммируемые с весом

$$\left\| \left(1 - \exp\left[-\left(\sum_{m+1}^{n} x_{j}^{2} \right)^{1_{|a|}} \right]^{s+\overline{r} - \frac{n-m}{p} + \delta} f_{x_{k}}^{(\overline{r} + s)}(x_{1}, \ldots, x_{n}) \right\|_{L_{p}(R_{n})} \le C \left\| \varphi \right\|_{L_{p}(R_{m})}, \tag{2}$$

еде $s=1,2,\ldots;\;k=1,2,\ldots,\;n;\;1\leqslant p\leqslant \infty,\;\;\delta>0;\;\;\bar{r}=\frac{n-m}{p}-\alpha-\alpha$ целое число; $0<\alpha\leqslant 1$ (при p=2 можно показать, что $\delta=0$). Постоян-

ная С зависит от величин б, р, т, п.

Теоремы 1 и 2 допускают дальнейшие видоизменения в том смысле, что функцию, заданную на границе области, можно продолжить нужным образом в виде гармонической функции. В частности, для единичного круга с доказана следующая теорема.

Tеорема 1a. Пусть на границе круга σ радиуса ho=1 задана

функция $\varphi(\theta) \in L_p$.

Тогда гармоническая внутри этого круга функция $u(\rho,\theta)$ такая, что $u(1,\theta)=\varphi(\theta)$, принадлежит к классу $H_p^{(1|p)}(z)$ (здесь $m=1,n=2,\frac{n-m}{p}=\frac{1}{p}$, $1\leqslant p\leqslant \infty$). Доказательство. Пусть

$$\varphi(\theta) \sim \sum_{k=0}^{\infty} (a_k \cos k\theta + b_k \sin k\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k(\theta)$$

функция периода 2π , принадлежащая к $L_p(0,2\pi)$. Тогда по теореме Вейерштрасса существует последовательность тригонометрических полиномов $T_n(\theta)$ $(n=1,2,\ldots)$ такая, что

$$\|\varphi - T_n\|_p = \left(\int_0^{2\pi} |\varphi(\theta) - T_n(\theta)|^p d\theta\right)^{1/p} = C(n) \to 0 \text{ при } n \to \infty.$$
 (3)

Положим

$$S_n = S_n(\varphi; \theta) = \sum_{0}^{n} A_n(\theta), \quad \tau_n(\varphi; \theta) = \frac{S_n + \dots + S_{2n-1}}{n}.$$

Легко проверить, что

$$\tau_{n}(\varphi;\theta) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} \left[2F_{2n-1}(u) - F_{n-1}(u) \right] \varphi(u + \theta) du,$$

где $F_k(u)$ — ядро Фейера.

Отсюда, по обобщенному неравенству Минковского, учитывая, что $\frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} F_{h}(u) du = 1$,

$$\|\tau_n(\varphi;\theta)\|_p \leqslant B \|\varphi\|_p \quad (1 \leqslant p \leqslant \infty),$$
 где B — постоянная. (4)

AC 2 HOCTOMINAN

Тогда из (3) и (4) и того факта, что $\tau_n(\varphi;\theta)=T_n(\theta)$ для всех тригонометрических полиномов n-го порядка, имеем

$$\|\varphi - \tau_n(\varphi)\|_p \leqslant (B+1) C(n). \tag{5}$$

Построим гармоническую функцию

$$u(\rho,\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \rho^{k} \cos kt \cdot \varphi(t+\theta) dt \quad (0 \leqslant \rho \leqslant 1, \ 0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi)$$

и гармонический полином (2n-1)-го порядка

$$\Phi_n(\rho,\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \rho^n \cos kt \cdot \tau_n(\varphi;t+\theta) dt.$$

Заметим, что $\varphi(\theta) - \tau_n(\varphi; \theta) = \sum_{1}^{n-1} \frac{k}{n} A_{k+n}(\theta) + \sum_{2n}^{\infty} A_k(\theta)$, т. е. содержит

гармоники порядка выше п.

Применяя преобразование Абеля для $0 \leqslant \rho < 1$, получим $\sum_{0}^{\infty} \rho^h \cos kt = \infty$

$$=\sum_{0}^{\infty}(k+1)\,\Delta^{2}\rho^{k}F_{h}\left(t\right),\text{ где }\Delta^{2}\rho^{k}=\rho^{k}-2\rho^{k+1}+\rho^{k+2}=\rho^{k}\left(1-\rho\right)^{2}\geqslant0.$$

В силу этого

$$u\left(
ho, heta
ight)-\Phi_{n}\left(
ho, heta
ight)=rac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{2\pi}\sum\limits_{n}^{\infty}\left(k+1
ight)\Delta^{2}
ho^{k}F_{k}\left(t
ight)\left[\phi\left(t+ heta
ight)- au_{n}\left(\phi;t+ heta
ight)
ight]dt,$$
 отсюда

$$\|u - \Phi_n\|_p^* = \left(\int_0^1 \int_0^{2\pi} |u(\rho, \theta) - \Phi_n(\rho, \theta)|^p \rho \, d\rho \, d\theta\right)^{1/p} \leqslant$$

$$\leqslant \|\varphi - \tau_n(\varphi)\|_p \left(\int_0^1 \left|\sum_{n=1}^{\infty} (k+1) \Delta^2 \rho^k\right|^p d\rho\right)^{1/p} \leqslant \frac{C(B+1)C(n)}{n^{1/p}}, \tag{6}$$

так как

$$\int_{0}^{1} \rho^{kp} (1-\rho)^{2p} d\rho = \frac{\Gamma(kp+1)\Gamma(2p+1)}{\Gamma(kp+2\gamma+2)} < \frac{C}{k^{2p+1}}.$$

Для полиномов $\Phi_n\left(\rho,\theta\right)$ имеют место неравенства (4)

$$\left\| \frac{\partial^{l} \Phi_{n}}{\partial \rho^{l}} \right\|_{L_{p}(R)} \leqslant C n^{l} \| \Phi_{n} \|_{L_{p}(R)};$$

$$\left\| \frac{\partial^{l} \Phi_{n}}{\partial \theta^{l}} \right\|_{L_{p}(R)} \leqslant C n^{l} \| \Phi_{n} \|_{L_{p}(R)} \quad (l = 1, 2, \ldots),$$

$$(7)$$

где

$$\|\Phi_n\|_{\mathbf{L}_p(R)} = \left(\int\limits_R^1 \int\limits_0^{2\pi} |\Phi_n(\rho,\theta)|^p \rho \,d\rho \,d\theta\right)^{1/p}, \quad R > 0.$$

Из (6) и (7) известным методом Бернштейна для обратной задачич теории аппроксимации легко получаем

$$u\left(\rho,\theta\right)\in H_{p}^{\left(1\mid p\right)}\left(\sigma\right).$$

Примечание 2. Условие (6) можно записать в виде

$$\| u(\rho, \theta) - \Phi_n(\rho, \theta) \|_p^* = o(n^{-1/p}).$$

Отсюда, следуя Зигмунду (5), можно утверждать, что u (ρ , θ) — гладкая функция, принадлежащая к классу $\mathrm{Lip}_p - \frac{1}{p}$.

По определению $u(\rho,\theta)\in \mathrm{Lip}_{p}\alpha$, $0<\alpha\leqslant 1$, если имеют место свойства:

$$\|u(\rho,\theta+h)-2u(\rho,\theta)+u(\rho,\theta-h)\|_{p}^{*}=o(h^{\alpha}),$$

$$\left(\int_{1_{|a|}}^{1-h}\int_{0}^{2\pi}|u(\rho+h,\theta)-2u(\rho,\theta)+u(\rho-h,\theta)|^{p}\rho\,d\rho\,d\theta\right)^{1_{|a|}}=o(h^{\alpha}),\,h\geqslant0.$$

T е о р е м а 2а. При условиях теоремы 1а гармоническая функция и (ρ,θ) имеет производные всех порядков, удовлетворяющие условию

$$\left\| \frac{\partial^{l} u}{\partial \rho^{l}} (1 - \rho)^{l-1/p + \delta} \right\|_{L_{p}(R)} \leq C \| \varphi \|_{p};$$

$$\left\| \frac{\partial^{l} u}{\partial \theta^{l}} (1 - \rho)^{l-1/p + \delta} \right\|_{L_{p}(R)} \leq C \| \varphi \|_{p},$$

где $\delta > 0$, $l = 1, 2, \ldots$ (при $p = 2, \delta = 0$); $C - \kappa$ онстанта.

Доказательство этой теоремы основано на явном представлении

функции $u(\rho,\theta)$ и свойствах ядра Пуассона.

Отметим, что теорема 1 может быть доказана для областей, ограниченных достаточно гладкими многообразиями. Используя теорему 1, это утверждение доказывается совершенно аналогично доказательству теоремы 6.2 С. М. Никольского ($(^1)$, стр. 317).

В заключение выражаю искреннюю благодарность моему научному

руководителю С. М. Никольскому за внимание и помощь в работе.

Математический институт им. В. А. Стеклова Академии наук СССР

Поступило 30 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Никольский, Матем. сборн., **33** (75), 2, 261 (1953). ² Л. Д. Кудрявцев, ДАН, **107**, № 4, 501 (1956). ³ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа к математической физике, Л., 1950. ⁴ Я. С. Бугров, ДАН, **115**, № 4 (1957). ⁵ А. Zygmund, Duke Math. J., **12**, № 1, 47 (1945).

А. Е. ГЕЛЬМАН

О ПРИВОДИМОСТИ ОДНОГО КЛАССА СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 4 І 1957)

Вопрос о приводимости (1) систем дифференциальных уравнений с почти периодическими коэффициентами мало освещен в литературе; особенно сложен случай, когда нуль является точкой сгущения частот коэффициентов. Главной трудностью, отличающей этот вопрос от аналогичного вопроса для периодических функций, является, по-видимому, факт незамкнутости семейства почти периодических функций с нулевым средним значением относительно операции интегрирования.

В работе изучается вопрос приводимости одного класса систем двух

линейных уравнений с квазипериодическими коэффициентами.

Исследование существенно опирается на доказанную Н. П. Еругиным (1) связь наличия или отсутствия приводимости с возможностью представления некоторых интегралов в виде

$$\int_{0}^{t} \varphi(x) dx = at + \Phi(t), \tag{1}$$

где a — постоянная; $\Phi(t)$ — ограниченная функция; $\varphi(t)$ связана с коэффициентами данной системы весьма сложным образом ($\varphi(t)$) зависит от решения уравнения Риккати, коэффициенты которого суть линейные ком-

бинации коэффициентов данной системы).

В работе вводится новый аппарат соответственно-мажорантных рядов, который дает возможность оценить коэффициенты ряда Фурье для квазипериодического решения упомянутого уравнения Риккати, а также для функции $\varphi(t)$, что позволяет проверить выполнение условий (1) и, следовательно, дать достаточный критерий для приводимости изучаемого класса систем. При этом оказывается, что свойство приводимости существенно связано с арифметической природой частот коэффициентов системы и поэтому, вообще говоря, обладает «неустойчивостью»: надлежащим образом выбранное сколь угодно малое изменение одной из частот делает приводимую систему неприводимой.

Определение. Пусть f(t)—квазипериодическая функция. Пусть

$$\overline{f}(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \, \lambda^j,$$

где $a_i \geqslant 0$; $\lim_{i \to \infty} a_i = 0$.

Будем называть $\overline{f}(\lambda)$ соответственно-мажорантным рядом (функцией) для функции f(t) и писать

$$f(t) < \overline{f}(\lambda)$$
,

$$f(t) = \sum_{j=0}^{\infty} P_j(t),$$

причем этот ряд сходится равномерно,

$$P_{j}\left(t\right) = \sum_{\left|m_{1}\right|+\left|m_{2}\right|+\cdots+\left|m_{n}\right|\leqslant j} \eta_{m_{1}m_{2}\cdots m_{n}} e^{it\left(m_{1}\omega_{1}+m_{2}\omega_{2}+\cdots+m_{n}\omega_{n}\right)} *, \quad |P_{j}\left(t\right)| \leqslant a_{j}.$$

Пусть $f_1(t) \ll \overline{f}_1(\lambda)$, $f_2(t) \ll \overline{f}_2(\lambda)$. Тогда имеют место теоремы 1-4:

Теорема 1. $f_1(t) + f_2(t) \ll \overline{f_1}(\lambda) + \overline{f_2}(\lambda)$.

Теорема 2. $f_1(t) \cdot f_2(t) \ll \overline{f}_1(\lambda) \cdot \overline{f}_2(\lambda)$.

Теорема 3.
$$F(t) = e^{At} \int_{t}^{\infty} f_1(x) e^{-Ax} dx \ll \frac{\overline{f_1}(\lambda)}{A} (A > 0).$$

Теорема 4. $|f_1(t)| \leqslant \overline{f_1}(1)$ (если ряд для $\overline{f_1}(\lambda)$ сходится при $\lambda = 1$). Теорема 5. Пусть дано уравнение Риккати

$$\dot{\tau} = \xi(t) + f(t)\tau + r(t)\tau^2,$$

region 2 $ho = \xi(t), f(t), r(t) - \kappa вазипериодические функции.$

Если существуют $\overline{\xi}(\lambda)$, $\overline{f}(\lambda)$, $\overline{r}(\lambda)$ (с радиусами сходимости рядов, большими 1) такие, что

$$\xi(t) \ll \overline{\xi}(\lambda); \quad f(t) \ll \overline{f}(\lambda); \quad r(t) \ll \overline{r}(\lambda);$$

$$\overline{f}(1) + 2\sqrt{\overline{\xi}(1)}\overline{r}(1) < 2\overline{f}(0),$$

mo:

1) существует квазипериодическое решение уравнения $\tau(t)$;

2) существует $\bar{\tau}(\lambda)$ такая, что соответствующий ей ряд имеет радиус сходимости больше единицы и

$$\tau(t) \ll \overline{\tau}(\lambda)$$

Теорема 6. Пусть

$$\varphi(t) \ll \overline{\varphi}(\lambda),$$

причем радиус сходимости $\varphi(\lambda)$ больше единицы. Пусть

$$\int_{0}^{t} \varphi(x) dx = at + \Phi(t), \quad e \partial e \ a = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_{0}^{t} \varphi(x) dx.$$

Для того, чтобы функция $\Phi(t)$ была ограничена, достаточно, чтобы сходился ряд

$$\sum_{H=1}^{\infty} a_H, \quad e \partial e \ a_H = \frac{H^{n-1} R_H [\bar{\varphi}(1)]}{\min_{|m_1|+|m_2|+\cdots+|m_n|=H} |m_1\omega_1 + m_2\omega_2 + \cdots + m_n\omega_n|},$$

под $R_H\left[ar{arphi}\left(\lambda
ight)
ight]$ понимается остаточный член ряда $ar{arphi}\left(\lambda
ight)$ (наинизшая степень λ^H).

Tеорема 7**. Для того чтобы функция $\Phi(t)$ была ограничена,

^{*} $\omega_1,\ \omega_2,\ ...,\ \omega_n$ — числа линейно независимые. ** Формулируется в обозначениях теоремы 6.

погда радиус сходимости R функции ϕ (\L) больше единицы, достаточно,

$$\overline{\lim}_{|m_1|+|m_2|+\cdots+|m_n|=H+\infty} |m_1\omega_1+m_2\omega_2+\cdots+m_n\omega_n|^{-1|H} = r < R.$$

Теорема 8. Пусть дана система

$$\dot{x} = P_{11}(t) x + P_{12}(t) y, \quad \dot{y} = P_{21}(t) x + P_{22}(t) y,$$
 (2)

причем $P_{11}\left(t\right),\;P_{12}\left(t\right),\;P_{21}\left(t\right),\;P_{22}\left(t\right)$ имеют радиусы сходимости соответственно-мажорантных рядов бо́льшиє сдиницы; пусть уравнение Риккати

$$\dot{\tau} = P_{12} + (P_{22} - P_{11})\tau - P_{21}\tau^2 \tag{3}$$

удовлетворяет условиям теоремы 5 и пусть R>1— наименьший из радиусов сходимости соответственно-мажорантных рядов для $P_{11}\left(t\right),\ P_{12}\left(t\right),\ P_{21}\left(t\right),\ P_{22}\left(t\right),\ \tau\left(t\right).$

Тогда для приводимости системы (2) достаточно выполнение нера-

венства

$$\overline{\lim}_{|m_1|+|m_2|+\cdots+|m_n|=H+\infty} |m_1\omega_1+m_2\omega_2+\cdots+m_n\omega_n|^{-1|H}=r < R.$$

Теорема 9. Пусть $P_{11}(t)$, $P_{12}(t)$, $P_{21}(t)$, $P_{22}(t)$ в системе (2) имеют радиусы сходимости соответственно-мажорантных рядов большие единицы, пусть уравнение Риккати (3) удовлетворяет условиям теоремы 5 и пусть ω_1 , ω_2 , . . . , ω_n — числа алгебраические (или алгебраические с точностью до общего множителя).

Тогда система (2) приводима.

Пример*.

$$\dot{x} = (-\alpha + \sin \alpha t) x + y \cos \beta t, \quad \dot{y} = x \sin \alpha t + y \sin^2 \alpha t$$

(α и β несоизмеримы, $\alpha > 0$). Применяя теоремы 5 и 8, получаем следующие результаты. Если

$$\overline{\lim}_{|m_1|+|m_2|+\infty} |m_1 \alpha + m_2 \beta|^{-1/(|m_1|+|m_2|)} < R,$$

где *R* — наименьший положительный корень уравнения

$$x + 2x^{s/2} + \frac{1}{2}x^{2} = a + \frac{1}{2}$$

система приводима. Если а и β — числа алгебраические несоизмеримые,

система приводима всегда при a > 3.

В работе показано, что сколь угодно малое надлежащим образом выбранное изменение величин одной из частот квазипериодической функции влечет, вообще говоря, нарушение ограниченности нелинейной части неопределенного интеграла от этой функции (и, следовательно, нарушение квазипериодичности этой части). Отсюда следует «неустойчивость» свойства приводимости для систем рассматриваемого класса.

Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило 28 XII 1957

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Еругин, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 13 (1946).

^{*} Предложен для исследования Ц. П. Еругиным.

А. А. КИРИЛЛОВ

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ ВРАЩЕНИЙ *п*-МЕРНОГО ЕВКЛИДОВА В ПРОСТРАНСТВА СФЕРИЧЕСКИМИ ВЕКТОРНЫМИ ПОЛЯМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 2 IV 1957)

Пусть S_n — сфера в (n+1)-мерном евклидовом пространстве, заданная уравнением $\sum_{i=1}^{n+1} x_i^2 = 1$; $R^{(n)}$ — совокупность непрерывных векторных к полей, касательных к S_n . Целью настоящей заметки является разложение $R^{(n)}$ на подпространства, инвариантные и неприводимые относительно группы всех вращений S_n , и указание схем соответствующих представний.

Пусть R — неприводимое подпространство $R^{(n)}$. Выделим на сфере полюс — точку $P(0,0,\dots,0,1)$ и обозначим через R_0 совокупность полей, обращающихся в нуль в точке P. Это — подпространство R, инвариантное относительно вращений, оставляющих на месте точку P. Пусть \widetilde{R} — ортогональное дополнение к R_0 в R. (Скалярное произведение полей u и v из $R^{(n)}$ определяется как $\int_{S_n} (u(M), v(M)) d\tau$, где

(u(M), v(M)) — скалярное произведение векторов u(M) и v(M), $d\tau$ — инвариантная относительно вращений мера на S_n .)

Заметим, что поле из \widetilde{R} однозначно определяется своим значением в точке P. В самом деле, если $v_1, v_2 \in \widetilde{R}$ и $v_1(P) = v_2(P)$, то $v_1(P) = v_2(P) = 0$, $v_1 - v_2 \in R_0$. В то же время $v_1 - v_2 \in \widetilde{R}$. Следовательно, $v_1 - v_2 = 0$; $v_1 = v_2$. Совокупность векторов v(P), $v \in \widetilde{R}$, образует линейное подпространство в пространстве R_P векторов, касательных к S_n в точке P. Так как оно инвариантно относительно всех вращений R_P , то оно или состоит из одного нуля, или совпадает с R_P . В первом случае, как легко видеть, все R состоит из нуля. Во втором случае $\dim \widetilde{R} = \dim R_P = n$.

Пусть $\xi_1=(1,\,0,\,\ldots,\,0,\,0),\,\ldots\,,\,\xi_n=(0,\,0,\,\ldots,\,1,\,0)$ — базисные векторы в R_P . Соответствующие поля из \widetilde{R} обозначим $v_1,\,v_2,\,\ldots,\,v_n$ и будем называть зональными полями. При всех вращениях вокруг точки P

зональные поля преобразуются как координаты x_1, x_2, \ldots, x_n .

Рассмотрим теперь сечение S_n гиперплоскостью $x_{n+1}=$ const. Это — (n-1)-мерная сфера S_{n-1} ; группа вращений S_n , оставляющих на месте точку P, совпадает на S_{n-1} с группой всех вращений S_{n-1} . Набор зональных полей, если его рассматривать только на S_{n-1} , порождает пространство векторных полей на S_{n-1} , инвариантное относительно всех вращений. Эти поля не будут, вообще говоря, касательными к S_{n-1} . Разложим каждое поле v_n на сумму $v_n' + v_n''$, где $v_n' -$ поле, нормальное к S_{n-1} (и касательное к S_n), $v_n'' -$ поле, касательное к S_{n-1} . В каждой точке S_{n-1} существует только один, с точностью до множителя, вектор,

інормальный к S_{n-1} и касательный к S_n . В качестве такого вектора мы выберем $\operatorname{grad}_{S_n} x_{n+1}$. Тогда $v_k' = f_k(x_1, \ldots, x_{n+1}) \operatorname{grad}_{S_n} x_{n+1}$. При вращениях S_{n-1} набор функций f_k преобразуется как набор зональных полей, т. е. как набор координат. Но два эквивалентных набора сферических функций могут различаться лишь множителем. Поэтому $f_k = \lambda x_k$, где λ постоянно на S_{n-1} , т. е. $\lambda = \lambda(x_{n+1})$. Окончательно получаем $v_k' = \lambda(x_{n+1})x_k$ $\operatorname{grad}_{S_n} x_{n+1}$.

Возвращаясь к набору касательных составляющих v_k , рассмотрим натянутое на него пространство. Зональный набор для этого пространства состоит из n-1 полей. Следовательно, подпространство R_0 в этом случае одномерно. Пусть $u \in R_0$. За полюс на S_{n-1} мы возьмем почку $P_1(0,0,\ldots,1,0)$. Так же как и выше, разложим u на сумму u'+u'', где u' имеет вид $f(x_1,\,x_2,\,\ldots,\,x_n)$ grad $_{\mathcal{S}_{n-1}}x_n$, а u'' порождает на S_{n-2} одномерное пространство векторных полей, инвариантное относительно всех вращений. Но на сфере порядка выше 1 таких пространств нет. Поэтому при n>3 u''=0. Далее, $f(x_1,\ldots,x_n)$ порождает на S_{n-2} одномерное пространство сферических функций. Такое пространство только одно — совокупность констант. Поэтому $f(x_1, \ldots, x_n)$ постоянна на S_{n-2} и $u'=f(x_n)\operatorname{grad}_{S_{n-1}}x_n=\operatorname{grad}_{S_{n-1}}F(x_n)$, где $F(x_n)$ — первообразная $f(x_n)$. Итак, u=u' есть градиентное поле. Отсюда следует, что все пространство, натянутое на $\{v_k^{''}\}$, состоит из градиентных полей. Пусть $J_k'' = \operatorname{grad}_{S_{n-1}} F_k;$ функции F_k образуют набор сферических функций на \hat{S}_{n-1} , эквивалентный координатному набору. Поэтому $F_k = \lambda x_k; \ v_k'' = \lambda \operatorname{grad}_{S_{n-1}} x_k, \$ где λ постоянно на S_{n-1} , т. е. $\lambda = \lambda (x_{n+1})$. Окончательно: $v_k = v_k' + v_k'' = \lambda_1 (x_{n+1}) x_k \operatorname{grad}_{S_n} x_{n+1} + \lambda_2 (x_{n+1}) \operatorname{grad}_{S_{n-1}} x_k$. В координатной записи v_k выглядит как

$$p \cdot (0, 0, \dots, 0, -x_{n+1}, 0, \dots, 0, x_k) +$$

$$+ q \cdot (-x_1 x_k, -x_2 x_k, \dots, -x_{k-1} x_k, 1 - x_k^2 - x_{n+1}^2, -x_{k+1} x_k, \dots, x_n x_k, 0),$$

$$p = (1 - x_{n+1}^2) \lambda_1; \quad q = \lambda_2 + x_{n+1} \lambda_1.$$

Пусть теперь $R \subset R_k^{(n)}$, где $R_k^{(n)}$ — совокупность полей из $R^{(n)}$, координаты которых суть многочлены от $x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}$ степени не выше k. Тогда p и q в выражении для v_k обязаны быть многочленами степени не выше k-1 и k-2, соответственно. Число линейно независимых полей такого вида равно 2k-1; а так как линейно независимым неприводимым подпространствам соответствуют линейно независимые зональные поля, то $R_k^{(n)}$ разлагается не более чем на 2k-1 неприводимых подпространств. В частности, $R_1^{(n)}$ неприводимо. Базис в $R_1^{(n)}$ образуют поля вида $v_{ij} = (0, \ldots, x_j, \ldots, -x_i, \ldots, 0)$. Отсюда $\dim R_1^{(n)} = C_{n+1}^2$. Представление такой размерности единственно (это легко установить, пользуясь табл. 20 в (1)). Старший вес его мы сбозначим M_n . Старшие веса представлений, реализук шихся в сферических функциях на S_n , как следует из результатов Картана (2), образуют одномерную решетку. Мы будем обозначать их $k\Lambda_n$.

Мы покажем, что M_n не равно $k\Lambda_n$ ни при каком k. В самом деле, противном случае представление группы вращений S_n , реализующееся $R_1^{(n)}$, было бы эквивалентно некоторому представлению в сферических функциях, а потому в $R_1^{(n)}$ содержалось бы поле, инвариантное относи-

тельно подгруппы, оставляющей на месте некоторую фиксированную точку. Такое поле, как мы видели, обязано быгь градиентным. Но поля, входящие в $R_1^{(n)}$, не являются градиентными (хотя бы потому, что базисные поля v_{ij} имеют замкнутые силовые линии), что и доказывает утверждение.

Далее, линейная оболочка полей x_i v_j , $v_j \in R_{k-1}^{(n)}$, принадлежит $R_k^{(n)}$. Поэтому, если $R_{k-1}^{(n)}$ содержит неприводимую компоненту со старшим

весом N, то $R_k^{(n)}$ содержит компоненту со старшим весом $N+\Lambda_n$.

Огсюда следует, что $R_{\kappa}^{(n)}$ содержит компоненты со старшими весами M_n , $M_n + \Lambda_n$, ..., $M_n + (k-1)\Lambda_n$. Крэме того, так как градиенты сферических функций степени k имэют координаты степени k+1, то $R_{\kappa}^{(n)}$ содержит градиентные компоненты со старшими весами Λ_n , $2\Lambda_n$, ..., $(k-1)\Lambda_n$. Но число компонент не превышает 2k-1, поэтому $R_{\kappa}^{(n)}$ разлагается в прямую сумму перечисленных компонент.

Итак, пространство $R_{\infty}^{(n)}$ полей, координаты которых суть многочлены, разлагается на неприводимые компоненты со старшими весами вида $k\Lambda_n$ и $M_n+k\Lambda_n$. Пусть теперь R — любое неприводимое подпространство $R^{(n)}$. Соответствующее представление эквивалентно не более чем одному из найденных. Значит, R ортогонально всем найденным подпространствам, кроме, быгь может, одного. Огсюда и из того, что $R_{\infty}^{(n)}$ всюду плотно в $R^{(n)}$, следует, что R совпадает с одним из найденных подпространств или состоит из одного нуля. Этим заканчивается рассмотрение случая n > 3.

п	Схемы представлений градиентными поля-ми и сферическими функциями на S_n	Схемы представлений вихревыми полями на S _n
2	<i>K</i>	K 6 K≥1
3	K K 0 K≥1	$\begin{cases} \begin{pmatrix} h+2 & h \\ 0 & 0 & K \ge 0 \end{cases} \\ K & K+2 & K \ge 0 \end{cases}$
4	K × × ≥1.	K 2 K ≥ 0
5	K ≥1	$K \sim \int_{1}^{1} K \geq 0$
2π, т ≥ 3	K 0-0-0	K 1
2m+1, m≥3	K ≥ 1 *	K 1 0 0 0 0 0 K ≥ 0

Исследование случая n=3 проводится аналогично и отличается лишь тем, что на сфере порядка 1 — окружности — существует касательное поле, инвариантное относительно вращений. Поэтому в разложении u=u'+u'' приходится учитывать касательную составляющую u''. Это ведет к тому, что $R_h^{(3)}$ разлагается на 3k-1 компоненты (вместо 2k-1 для n>3).

В частности, $R_h^{(3)}$ разлагается на две трехмерные компоненты со старшими весами M_3' и M_3' , а все $R^{(3)}$ разлагается на компоненты со

старшими весами $k\Lambda_3$, $k\Lambda_3 + M_3'$, $k\Lambda_3 + M_3''$.

Случай n=2 можно было бы исследовать аналогично, но проще воспользоваться тем фактом, что всякое поле, касательное к S_2 , представимо в виде $\operatorname{grad}_{S_2}f+J\operatorname{grad}_{S_2}g$, где J — оператор векторного умножения на внешнюю нормаль; f и g — функции на сфере. Отсюда сразу следует, что все неприводимые подпространства $R^{(2)}$ имеют вид $\{\operatorname{grad}_{S_2}f_i\}$ или $\{J\operatorname{grad}_{S_2}f_i\}$, где f^i — элементы неприводимого пространства сферических функций на S_2 .

В заключение приведем схемы представлений, реализующихся в сферических векторных полях. (Следуя Е. Б. Дынкину (1), мы задаем схему представления, надписывая над простым корпем α число $\Lambda_{\alpha} = \frac{2(\Lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)}$, где Λ — старший вес представления. Нулевые значения Λ_{α} опускаются).

Выражаю благодарность Е. Б. Дынкину за постановку задачи и

указания.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 29 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Б. Дынкин, Тр. Моск. матем. общ. 1 (1952). ² Е. Сагtаn, Rend. d. Circolo mat. di Palermo, 53 (1929).

А. И. КОШЕЛЕВ

ОБ ОГРАНИЧЕННОСТИ В L_{ρ} ПРОИЗВОДНЫХ РЕШЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И СИСТЕМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 IV 1957)

Рассмотрим в n-мерном пространстве $x(x_1,\ldots,x_n)$ область Ω , граница которой S является замкнутой односвязной поверхностью. Предположим, что S в окрестности любой своей точки может быть представлена в местных координатах с помощью достаточное число раз дифференцируемой функции. Пусть в Ω задана эллиптическая система уравнений (см., например, $\binom{1}{1}$)

$$Lu = \sum_{k_1, \dots, k_{2m-1}}^{n} a^{(k_1, \dots, k_{2m})}(x) \frac{\partial^{2m} u}{\partial x_{k_1} \dots \partial x_{k_{2m}}} + Tu = f(x),$$
 (1)

где $u(x) = [u_1(x), \ldots, u_N(x)]; f(x) = [f_1(x), \ldots, f_N(x)]; a^{(h)}(x)$ — квадратные матрицы порядка N^2 ; Tu — линейный дифференциальный оператор порядка ниже 2m.

Обобщенным решением системы (1) назовем такую функцию * $u \in W_p^{(2n)}(\Omega)$ (2), когорая почти везде в Ω удовлетворяет системе (1). Мы будем рассматривать обобщенное решение, удовлетворяющее граничным условиям

$$u\Big|_{S} = \frac{\partial u}{\partial v}\Big|_{S} = \dots = \frac{\partial^{m-1} u}{\partial v^{m-1}}\Big|_{S} = 0, \tag{2}$$

где v — направление внешней нормали к S.

Сформулируем основной результат настоящей заметки.

Теорема. Если коэр рициенты системы (1) непрерывны, $f \in L_p(\Omega)$ (p > 1) и существует обобщенное решение задачи (1)—(2), то это решение удовлетворяет неравенству

$$||u||_{W_{p}^{(2m)}(\Omega)} \leqslant C_{1}||f||_{L_{p}(\Omega)} + C_{2}||u||_{L_{p}(\Omega)},$$
 (3)

где C_1 , C_2 не зависят от u, f.

Неравенство (3) для любой внутренней подобласти Ω^* области Ω было получено в нашей заметке (3). Для случая $m=1,\ N=1$ неравенство (3) было получено ранее в наших заметках (4,5). Доказательство неравенства

$$\left\| u \right\|_{W_{p}^{(2m)}} = \left(\sum_{i=1}^{N} \left\| u_{i} \right\|_{W_{p}^{(2m)}}^{p} \right)^{1/p}.$$

^{*} Векторная функция u принадлежит $W_p^{2(m)}$ (Ω), если каждая из ее N составляющих принадлежит $W_p^{(2m)}$ (Ω). Нэрма векторной функции определяется по правилу.

 Ω^* проводится так же, как в (3). Для поучения неравенства (3) в пограничной полоске предварительно доказывается следующая лемма.

 Π е м м а. Π усть область Ω есть куб D: $0 \leqslant x_i \leqslant 1$ ($i=1,\ldots,n$) пусть коэффициенты системы (1) постоянные. Допустим, что в D уществует обобщенное решение системы (1) с постоянными коэффициентами, удовлетворяющее на границе $x_n=0$ условиям (2). T огда, если $EL_p(\Omega)$ (p>1), то справедлива оценка

$$\|u\|_{W_{p}^{(2m)}(D_{r})} \le A \|f\|_{L_{p}(D)} + \frac{B}{r^{\gamma}} \|u\|_{L_{p}(D)},$$
 (4)

нде D_r — любая подобласть куба D, расстояние которой до всех граней D, на исключением $x_n=0$, не меньше r>0; A, B — положительные постоян-

ные, зависящие исключительно от т, п, р.

Для доказательства леммы строится функция Грина системы (1) : постоянными коэффициентами для полупространства $x_n > 0$. При потроении регулярной части функции Грина используется методика, анапогичная методике О. В. Гусевой, с помощью которой было доказано неравенство (3) для p=2 (6). После некоторых преобразований решение $\iota\left(x
ight)$ и его производные до порядка 2m включительно представляются з виде интегралов Фурье. Под знаком этих интегралов стоит преобразование Φ урье функции f с множителями, удовлетворяющими условиям, $^{\circ}$ формулированным в заметке С. Г. Михлина ($^{\circ}$). Перечисленные соображения приводят к неравенству (4). Для доказательства оценки (3) в по-граничной полоске часть границы S выпрямляется при помощи преобразования координат. Не нарушая общности, можно считать, что уравнение этой части границы будет $x_n=0$. Строится система кубов $D_{
ho}$, одна из граней которых совпадает с плоскостью $x_n=0$ и ребра которых имеют длину ho > 0. Внутри каждого такого куба $D_{
ho}$ система (1) заменяется системой с постоянными коэффициентами, полученными подстановкой в коэффициенты координат центра соответствующего кубика. В силу пого, что постоянная A в соответствующей оценке (4) для куба $D_{
ho}$ не будет зависеть от р, возможно применить метод, аналогичный методу Шаудэра (см., например, $(^4)$), который после несложных пре ${f o}$ бразований дает оценку (3). Отметим, что если известна с самого начала оценка

$$\parallel u \parallel_{L_p(\Omega)} \leqslant C_3 \parallel f \parallel_{L_p(\Omega)}, \tag{5}$$

то оценка (3) будет иметь вид

$$\|u\|_{W_{p}^{(2m)}(\Omega)} \leq C \|f\|_{L_{p}(\Omega)}.$$
 (6)

В некоторых случаях оценку (5), а следовательно и (6), легко получить, если предположить, что система (1) является сильно эллиптической (8), точнее, что на функциях $u \in W_p^{(2m)}(\Omega)$, удовлетворяющих равенствам (2), выполняется неравенство

$$|(Lu, u)| > \mu^2 ||u||^2_{W_2^{(m)}(\Omega)},$$
 (7)

где $(u,\ v)=\sum_{i=1}^N\int_\Omega u_iv_id\Omega$ и μ — некоторая вещественная постоянная, отличная от нуля. Так, например, если выполнено неравенство (7), то оценка (6) получается для p>1, если $m\leqslant 2n$, и $p>\frac{2n}{n+2m}$, если m>2n.

Как известно (см., например, (9)), априорная оценка (6) дает возможность доказывать теорему существования обобщенного решения методом продолжения по параметру.

Рассмотрим теперь квазилинейную систему вида

$$Mu = \sum a_{\lambda}^{(k_1, \dots, k_{2m})}(x; u, Du, \dots, D^{2m-1}u) \frac{\partial^{2m}u}{\partial x_{k_1} \dots \partial x_{k_{2m}}} =$$

$$= f_{\lambda}(x; u, \dots, D^{2m-1}u), \tag{8}$$

где $a_{\lambda}^{(k)}(x; u, \ldots, D^{2m-1}u) = a^{(k)}(x) + \lambda b^{(k)}(x; u, Du, \ldots, D^{2m-1}u), f_{\lambda}(x; u, Du, \ldots, D^{2m-1}u) = f(x) + \lambda \phi(x, u, Lu, \ldots, L^{2m-1}u);$ через $L^k u$ обозначены производныефункции порядка k и через λ — вещественный пара-

метр.

Если коэффициенты $a^{(h)}$, $b^{(h)}$ и φ системы (8) непрерывны по всем переменным и $f \in L_p(\Omega)$ при p > n, то Mu является оператором, переводящим $W_p^{(2m)}(\Omega)$ в $L_p(\Omega)$. Это следует из того, что, согласно теоремам вложения (2), все производные функции u до порядка 2m-1 включительно будут непрерывны в Ω .

Если для системы (8) при $\lambda = 0$ выполняется условие (7) с учетом граничных условий (2), то нетрудно с помощью принципа сжатых отоб-

ражений доказать следующую теорему.

Теорема. Если коэффициенты $a^{(h)}$, $b^{(h)}$, φ непрерывны по всем переменным, коэффициенты $b^{(h)}$, φ дифференцируемы по всем переменным, за исключением x, u $f \in L_p(\Omega)$ при p > n, то система (8) с граничными условиями (2) имеет обобщенное решение при $|\lambda| < \varepsilon$, ε де ε — некоторое положительное число.

Ленинградский текстильный институт им. С. М. Кирова

Поступило 11 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Г. Петровский, Усп. матем. наук, 1, в. 3—4 (13—14) (1946). ² С. Л. Соболев, Некоторые применения фукционального анализа в математической физике, Л., 1950. ³ А. И. Кошелев, ДАН, 110, № 3 (1956). ⁴ А. И. Кошелев, Матем. сборн., 38 (80), № 3 (1956). ⁵ А. И. Кошелев, ДАН, 105, № 1 (1955). ⁶ О. В. Гусева, ДАН, 102, № 6 (1955). ⁷ С. Г. Михлин, ДАН, 109, № 4 (1956). ⁸ М. И. Вишик, Матем. сборн., 29 (71), № 3 (1951). ⁹ О. А. Ладыженская, Вестн. ЛГУ, № 11 (1955).

Ю. П. КРИВЕНКОВ

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ №ЙЛЕРА — ПУАССОНА — ДАРБУ ЧЕРЕЗ АНАЛИТИЧЕСКИВФУНКЦИИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 9 IV 1957)

В данной статье для уравнения

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{c}{y} \frac{\partial w}{\partial y} = 0, \quad c = \text{const}, \tag{1}$$

три значениях c, принадлежащих интервалу 0 < c < 1, усиливаются результаты, изложенные в статье (1). В принятых там обозначениях для пьобой области T, примыкающей к интервалу L оси Ox, доказывается следующая теорема.

Tеорема 1. Eсли решение w(x, y) уравнения (1), принадлежащее

классу $C_2(T)$, или предел

$$\lim_{y \to 0} y^c \frac{\partial w}{\partial y} \tag{2}$$

принимает на интервале L аналитические по х значения, то найдется такая область с, примыкающая к L, в которой решение представится виде

$$w(x, y) = \gamma \left(\frac{c}{2}\right) \int_{0}^{1} \frac{\varphi[x + iy(1 - 2\sigma)] d\sigma}{[\sigma(1 - \sigma)]^{1 - c/2}} + \frac{c}{2} \left(1 - \frac{c}{2}\right) \left(\frac{y}{1 - c}\right)^{1 - c} \int_{0}^{1} \frac{\psi[x + iy(1 - 2\sigma)] d\sigma}{[\sigma(1 - \sigma)]^{c/2}}.$$
(3)

B этом выражении $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ — аналитические в $\sigma \cup L \cup \overline{\sigma}$ функции, удовлетворяющие на L условиям

$$\varphi(x) = w(x, 0). \tag{4}$$

$$\psi(x) = \lim_{y \to 0} \left(\frac{y}{1 - c} \right)^c \frac{\partial w}{\partial y} . \tag{5}$$

Доказательство. В случае, когда на L аналитично решение, функция $\varphi(x) = w(x, 0)$ аналитически распространяется на комплексные значения, образуя в некоторой области $\sigma' \cup L \cup \overline{\sigma'}$ аналитическую функцию $\varphi(z)$. В σ' рассмотрим открытый полукруг τ радиуса ρ , примыкающий к интервалу ab (или l) оси Ox и ограниченный при y>0 полуокружностью γ .

Используя значения w(x, y) на границе полукруга $\gamma \cup l \cup \{a, b\}$, решим задачу D в τ (2). Решение ее ищем в виде суммы $w_1(x, y) + w_2(x, y)$, где $w_1(x, y)$ имеет вид первого члена выражения (3), в котором $\varphi(z)$ —

только что рассмотренная аналитическая функция.

Отметим следующее свойство решений уравнения (1). Если w(x, y) удовлетворяет уравнению (1) при $c=2-2\beta$ и y>0, то выражение $y^{1-2\beta}w(x, y)$ тоже будет удовлетворять (1) при $c=2\beta$.

Ищем $w_2(x, y)$ в виде $y^{1-2\beta}w_2^*(x, y)$, где $w_2^*(x, y)$ — решение уравнения (1) при $c=2-2\beta$, принадлежащее классу $C_2(\tau)$, непрерывное на γ

и принимающее на у значения

$$\left(\frac{y}{1-2\beta}\right)^{2\beta-1} \left[w\left(x, y\right) - w_1\left(x, y\right)\right]. \tag{6}$$

Если на γ ввести переменную $t=\frac{x-x_0}{\rho}$, то выражение (6) на γ будет функцией F(t), определенной на интервале (— 1, 1). Вообще говоря, на этом интервале F(t) неограничена, но $(1-t^2)^{l_1z-\beta}F(t)$ всегда ограничена. Поэтому, на основе работы (3), F(t) может быть разложена в ряд $\sum_{n=0}^{\infty} a_n C_n^{1-\beta}(t)$, сходящийся равномерно на каждом отрезке $[-1+\delta,1-\delta]$ $(0<\delta<1)$.

Для построения $w_2^*(x, y)$ в τ применим метод, использованный в работе (1). Получим выражение для $w_2^*(x, y)$ в τ в виде

$$w_{2}^{*}(x, y) = \gamma \left(1 - \frac{c}{2}\right) \int_{0}^{1} \frac{\psi |x + iy(1 - 2\sigma)| d\sigma}{\left[\sigma (1 - \sigma)\right]^{c/2}}, \tag{7}$$

где $\psi(z)$ — аналитическая в $\tau \cup l \cup \tau$, действительная на l функция. Кроме того находим, что $w_2^*(x, y)$ непрерывна на γ и принимает на γ значения (6), а выражение $y^{1-2\beta}w_2^*(x, y)$ ограничено в τ . Следовательно, построенное решение $w^*(x, y) = w_1(x, y) + w_2(x, y)$ в форме (3), где $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ — аналитические в $\tau \cup l \cup \tau$ функции, принадлежит классу $C_2(T)$, непрерывно на γ и на $l \cup \gamma$ принимает значения w(x, y). А так как $w^*(x, y)$ ограничено в τ , то обычным методом барьера (2) ($v = -\ln(x^2 + y^2)$) доказывается, что $w(x, y) \equiv w^*(x, y)$ в τ , τ , е. w(x, y) представляется в τ в виде (3). Так как каждая точка интервала l является внутренней точкой области определения функций $\varphi(z)$, $\psi(z)$ и на l функции $\varphi(z)$, $\psi(z)$ удовлетворяют соотношениям (4), (5), то, по свойству единственности аналитических функций, $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ в выражении (3) единственны. Последнее означает, что представление w(x, y) в форме (3) единственно. Рассматривая представления w(x, y) в совокупности полукругов τ_n , примыкающих к L, получим представление w(x, y) в форме (3) в некоторой области σ , примыкающей к L.

Второй случай теоремы доказывается аналогично.

Следствие. Если решение w(x, y) аналитично по x на L, то и пре-

дел (7) аналитичен по x на L, и наоборот.

Две функции w(x, y) и $w^*(x, y)$, определенные в T, будут называться сопряженными, если они принадлежат классу $C_2(T)$ и на L удовлетворяют соотношениям

$$w(x, 0) = w^*(x, 0), \quad \lim_{y \to 0} y^c \frac{\partial w}{\partial y} = -\lim_{y \to 0} y^c \frac{\partial w^*}{\partial y}.$$

Теорема 2. Для представимости решения w(x, y) уравнения (1) при 0 < c < 1, принадлежащего классу $C_2(T)$, где $T \in B$, в форме (3) необходимо и достаточно выполнение хотя бы одного из условий:

а) существование в Т сопряженного решения;

б) существование аналитической в T функции, удовлетворяющей условию (4) на интервале L;

в) существование аналитической в Т функции, удовлетворяющей ус-

мвию (5) на интервале L.

Доказательство проведем вначале для случая б) теоремы. В этом слуме, согласно предыдущему, существует примыкающая к интервалу Lбласть σ , в которой решение представится в форме (3), где $\phi(z)$ ункция, аналитическая в $T \cup L \cup \overline{T}$, а $\psi(z)$ — аналитическая в $\sigma \cup L \cup \overline{\sigma}$.
З этого представления видно, что решение w(x, y) распространяется на
омплексные значения z и ζ в виде

$$U(z, \zeta) = w\left(\frac{z+\zeta}{2}; \frac{z-\zeta}{2i}\right) \tag{8}$$

а область $\{z \in \sigma \cup L \cup \overline{\sigma}, \zeta \in \sigma \cup L \cup \overline{\sigma}, \operatorname{Im} z > \operatorname{Im} \zeta\}$ или область $Q(\sigma)$, роме того, действительное, определенное в T решение w(x, y) распропраняется, по теореме W. Н. Векуа (4), на комплексные значения z и ζ виде (8) в бицилиндрическую область $\{z \in T, \zeta \in T\}$ или в область B(T). Поэтому w(x, y) определяет аналитическую функцию $U(z, \zeta)$ в сумме бластей $Q(\sigma)$ и B(T).

Выражение (3), распространенное на комплексные значения z и ζ

виде (8), представим в виде

$$\gamma (1-\beta) \int_{0}^{1} \frac{\psi \left[z + (\zeta - z) \sigma\right] d\sigma}{\left[\sigma (1-\sigma)\right]^{\beta}} = \frac{U(z, \zeta) - \gamma (\beta) \int_{0}^{1} \frac{\varphi \left[z + (\zeta - z) \sigma\right] d\sigma}{\left[\sigma (1-\sigma)\right]^{1-\beta}}}{\left[\frac{z - \zeta}{2\iota (1-2\beta)}\right]^{1-2\beta}}.$$
 (9)

Зыберем ту ветвь выражения, стоящего в знаменателе правой части, которая действительна и положительна при действительных и положитель-

FIBIX $i(\zeta - z)$.

Равенство (9) верно в области Q (σ), но левая часть его определена в $B(\sigma \cup L \cup \overline{\sigma})$, а правая — в сумме $Q(\sigma)$ и B(T). Так как правая и левая части в отдельности представляют собой аналитические функции двух комплексных переменных z и ζ в соответствующих областях и совпадают в бицилиндрической области $B(\sigma)$, то обе они представляют одну аналитическую функцию двух комплексных переменных $V(z,\zeta)$, определенную в сумме $B(\sigma \cup L \cup \overline{\sigma})$ и B(T). При значениях $\zeta = \overline{z}$ эта функция $V(z,\overline{z})$ представляет собой действительное решение уравнения (1) при $c_1 = 2 - c > 1$ класса $C_2(T)$, а поэтому, согласно (), представляется в T в виде левой части выражения (9), в котором $\psi(z)$ — аналитическая в области $T \cup L \cup \overline{T}$ функция, имеющая на L действительные значения. Построив с ее помощью выражение (3), получим искомое представление. Подобным же образом производится доказательство теоремы в случае в).

В случае а) рассмотрим полусумму $w_1(x, y)$ и полуразность $w_2(x, y)$ сопряженных решений. Обе они принадлежат классу $C_2(T)$ и обладают следующими свойствами: полусумма $w_1(x, y)$ на L обладает равным нулю пределом (5), а полуразность $w_2(x, y)$ равна нулю на L, т. е. $w_2(x, 0) = 0$. Поэтому они, согласно условиям в) и б) теоремы 2, представляются в T в форме (3), где $\psi(z) \equiv 0$) в первом случае и $\psi(z) \equiv 0$ во втором. Отсюда и само решение $w(x, y) = w_1(x, y) + w_2(x, y)$ представляется в форме (3).

Согласно замечанию к теореме 1 представление единственно.

Следствие. Всякое решение класса $C_2(T)$ уравнения (1) при 0 < c < 1, представимое в T в виде (3), аналитически распространяется

в виде (8) на следующую область двух комплексных переменных z и ζ:

$$\left\{ \begin{array}{c} z \in D \\ \zeta \in D \\ \operatorname{Im} z > \operatorname{Im} \zeta \end{array} \right\}, \quad D = T \cup L \cup \bar{T}.$$

В области $D=T\cup L\cup \overline{T}$, где $T\in B$, рассмотрим класс функций $C_2(D)$. K нему отнесем всякую пару функций, принадлежащих, соответственно, классам $C_2\left(T
ight)$ и $C_2\left(ar{T}
ight)$ и образующих в D одну, непрерывную (вместе с выражением $|y|^c \frac{\partial w}{\partial y}$ функцию.

Tеорема 3. Любое решение $w\left(x,\;y\right)$ класса $C_{2}\left(D\right)$ уравнения (1) при

0 < c < 1 представляется в D в виде

$$w(x, y) = \gamma \left(\frac{c}{2}\right) \int_{0}^{1} \frac{\varphi[x + iy(1 - 2\sigma)] d\sigma}{[\sigma(1 - \sigma)]^{1 - c/2}} + \operatorname{sign} y \cdot \gamma \left(1 - \frac{c}{2}\right) \left(\frac{|y|}{1 - c}\right)^{1 - c} \int_{0}^{1} \frac{\psi[x + iy(1 - 2\sigma)] d\sigma}{[\sigma(1 - \sigma)]^{c/2}},$$
(10)

где $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ — аналитические в D функции, удовлетворяющие на L, соответственно, условию (4) и условию

$$\psi(z) = \lim_{y \to 0} \left(\frac{|y|}{1 - c} \right)^{c} \frac{\partial w}{\partial y}. \tag{11}$$

Доказательство. Так как, согласно определению класса $C_2(D)$, решение w(x, y) состоит из двух функций $w^1(x, y)$ и $w^2(x, y)$, определенных, соответственно, в T и $ar{T}$, и так как уравнение (1) не меняется: при замене y на -y, то функция $\overline{w(x,y)} = w^2(x,-y)$ определена в T, является решением уравнения (1) при 0 < c < 1 и обладает на L свойствами

$$w^{1}\left(x,\ 0\right)=\overline{w\left(x,\ 0\right)},\quad \lim_{y\rightarrow0}y^{c}\frac{\partial w^{1}}{\partial y}=-\lim_{y\rightarrow0}y^{c}\frac{\partial\overline{w}}{\partial y}\;,$$

т. е. $\overline{w(x, y)}$ является сопряженным к $w^1(x, y)$ решением уравнения (1) вT.

Следовательно, w(x, y) представляется в T в виде (10), где $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ — аналитические в D функции, принимающие на L действительные значения. Представляя данным методом w(x, y) так же и в области T, получим представление w(x, y) в области $D = T \cup L \cup \overline{T}$, которое в обоих случаях записывается в виде (10). По предыдущему представление единственно, что и требовалось доказать.

Выражаю благодарность И. Н. Векуа за постановку задачи и руководство, а также В. И. Карабегову и Л. В. Овсянникову за ряд ценных

замечаний.

Московский физико-технический институт

Поступило 5 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

 1 Ю. П. Кривенков, ДАН, 116, № 3 (1957). 2 М. В. Келдыш, ДАН, 77, № 2 (1951). * G. Szego, Am. Math Soc., 23, 239 (1939). 4 И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М.— Л., 1948.

Член-корреспондент АН СССР Ю. В. ЛИННИК

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕМЫ О РАЗЛОЖЕНИИ БЕЗГРАНИЧНО ДЕЛИМЫХ ЗАКОНОВ

Пусть X — случайная величина с безгранично делимым (б. д.) законом F(x). Ее характеристическая функция (х. ф.) φ (t) однозначно изображается формулой

$$\ln \varphi(t) = \beta it - \gamma t^{2} + \int_{-\infty}^{0} \left(e^{itx} - 1 - \frac{itx}{1 + x^{2}}\right) dM(x) + \int_{0}^{\infty} \left(e^{itx} - 1 - \frac{itx}{1 + x^{2}}\right) dN(x),$$
(1)

где β — действительное число; $\gamma \gg 0$; M(x) и N(x) не убывают; $M(-\infty) =$

$$= N(\infty) = 0; \int_{-a}^{0} x^2 dM(x) + \int_{0}^{a} x^2 dN(x) < \infty, a > 0.$$

Если X_1 и X_2 — независимые случайные величины с законами распределения F_1 и F_2 и $X=X_1+X_2$; $F=F_1*F_2$ (композиция), то будем говорить о разложении закона F на компоненты. Нас будут интересовать возможные разложения б. д. законов на компоненты. Класс б. д. законов обозначим I. Относительно функций M(x) и N(x) будем говорить, что они характеризуют пуассонов спектр случайной величины X; величины x>0 будут давать положительные, а x<0 — отрицательные пуассоновы частоты. В данной заметке будут пока рассматриваться только б. д. законы с положительным пуассоновым спектром, т. е. dM(x)=0. Если dN(x)=0 при $x\gg X_0>0$, то будем говорить об ограниченном пуассоновом спектре; случай конечного или счетного пуассонова спектра будет даваться x. ф. под условием

$$\ln \varphi(t) = \beta_1 it - \gamma t^2 + \sum_{m=1}^{N} \lambda_m (e^{it\mu_m} - 1),$$
 (2)

где $N < \infty$ или $N = \infty$; $\lambda_m > 0$; $\mu_m > 0$; ряд $\sum \lambda_m$ сходится. Отдельная пуассонова компонента Y_m имеет х. ф. $\exp(\lambda_m (e^{it\mu_m} - 1))$, при этом $\mu_m = D(Y_m)/E(Y_m)$.

Нас будет интересовать класс $I_0 \subset I$ б. д. законов, которые могут разлагаться только на б. д. компоненты. Легко убедиться, что законы из $I_{\tilde{0}}$ с конечным или счетным пуассоновым спектром (х.ф. типа (2)) имеют такие же компоненты, т. е. компоненты, выражаемые по формуле типа (2) с тем же спектром (допуская равенство нулю некоторых λ_m). Упрощенио говоря, компоненты законов из I_0 имеют тот же вид, что и сами эти законы. В работе Γ . Крамера (¹) доказано, что нормальный закон принадлежит I_0 (т. е. может иметь лишь нормальные компоненты); в работах Д. А. Райкова (², ³) доказано, что пуассонов закон принадлежит I_0 (имеет только пуассоновы

компоненты); в работах автора (4 , 5) доказано, что композиция законом Гаусса и Пуассона принадлежит I_0 . Метод работ (4 , 5) может быти перенесен на более общий случай, причем получаются тесремы, излаемые далее.

Для законов с положительным конечным или счетным пуассоновы спектром введем понятие рациональности спектра. Пуассонов спектр буде называться рационально для лк

бых l и m.

Если конечный или счетный пуассонов спектр не является рациональным, а $\gamma > 0$ (гауссова компонента присутствует), то принадлежность за кона к I_0 , по-видимому, есть совершенно исключительное явление, кото рое будет рассмотрено в другой работе.

В настоящей работе ограничимся лишь случаем рационального спектра

Для него имеют место следующие теоремы.

$$\mu, \frac{\mu}{k_1}, \frac{\mu}{k_1 k_2}, \frac{\mu}{k_1 k_2 k_3}, \dots, \frac{\mu}{k_1 k_2 \dots k_s}, \dots,$$
 (3)

еде $\mu>0;\;k_1,\;k_2,\;k_3,...-$ какой-либо набор натуральных чисел (допускаю щих повторения).

Tаким образом, если у закона $F \in I_0$ спектр счетный, то он может иметь

лишь одну предельную точку накопления частот — нуль.

T е о p е m а 2. Eсли в условиях теоремы 1 опустить требование ограниченности спектра, то для принадлежности F классу I_0 необходимо, чтобы пуассоновы частоты μ_m в представлении (2) совпадали c рядом чисел

$$\dots, k_{-3}k_{-2}k_{-1}\mu, \quad k_{-2}k_{-1}\mu, \quad k_{-1}\mu, \quad \mu, \quad \frac{\mu}{k_1}, \quad \frac{\mu}{k_1k_2}, \quad \frac{\mu}{k_1k_2k_3}, \dots,$$
 (4)

 $\epsilon \partial e$..., k_{-3} , k_{-2} , k_{-1} , k_1 , k_2 , k_3 ,...— какой-либо набор натуральных чисел. Достаточно ли это условие, пока не выяснено.

Теоремы 1 и 2 связаны с теоремой 3.

Теорема 3. Пусть F-6. д. закон с положительным ограниченным пуассоновым спектром, так что dN(x)=0 при $x\geqslant a$ в формуле (2). Тогда все его компоненты имеют x. ф. вида

$$\varphi_1(t) = \exp\left(P_3(it) + t^4 \int_0^a e^{itu} \,\phi(u) \,du\right),$$
 (5)

где $P_3(it)$ — полином не выше третьей степени; $\phi(u)$ — действительная

функция, суммируемая с квадратом на сегменте [0, а].

T е о p е m а 4. Пусть F — 6. ∂ . закон c поло жительным ограниченным пуассоновым спектром, который рационален правее точки b, так что x. ϕ . имеет вид

$$\varphi(t) = \exp\left(\beta it - \gamma t^2 + \int_0^b (e^{itx} - 1) dN(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \left(\exp\left(it \frac{a_i}{q} \mu\right) - 1\right)\right), \quad (6)$$

где $\lambda_j > 0$; a_j , q — целые; $a_1 < a_2 < ... < a_m$; $\frac{a_1}{q} \mu < b$. Пусть $\gamma > 0$. Тогда все его компоненты имеют x. ϕ . вида

$$\varphi_1(t) = \exp\left(P_3(it) + t^4 \int_0^b e^{itu} \phi(u) du + \sum_{n=1}^q (\alpha_n + \beta_n it) \exp\left(\left(it \frac{n}{q} \mu\right) - 1\right)\right), \quad (7)$$

где α_n, β_n — действительные числа, не обязательно положительные; $\phi(u)$ — суммируемая с квадратом на [0,b] функция; $P_3(it)$ — кубический полином.

Заметим, что из теоремы 4 легко вывести основной результат работ " 5) — композиция законов Гаусса и Пуассона принадлежит I_{0} , т. е. мовет быть разложена только на такие же композиции. Для этого достаточно (6) взять b=0; $q=m=a_{i}=1$. Получается равенство

$$\varphi_1(t) = \exp(P_3(it) + a_1(\exp(i\mu t) - 1)).$$

негко устанавливается, что $lpha_1>0;\ P_3(it)=eta it-\gamma t^2;\ \gamma\geqslant 0.$ Теоремы 1 и 2 недуют из теоремы 4 при помощи леммы, имеющей и самостоятельный инфрес.

 Π е м м a. Π усть $\mu > 0$, $\gamma > 0$; 0 < m < M; m u M — целые числа, хоичем m не делит M. Тогда при всяком достаточно малом $\gamma > 0$ функция

$$\psi(t) = \exp\left(-\gamma t^2 + \lambda_1 \left(e^{M\mu it} - 1\right) + \lambda_2 \left(e^{m\mu it} - 1\right) - \nu \left(e^{\mu tit} - 1\right)\right), \quad (8)$$

де d- общий наибольший делитель чисел m и $M;\,\lambda_1,\,\lambda_2>0-$ заданные

исла, будет х. ф. некоторой случайной величины.

Эта лемма доказывается с помощью метода перевала и формулы пресбрарвания 9-функций; таким образом получается также асимптотическое выважение для плотности вероятности при х. ф. (7).

Основные средства для доказательства тесрем 3 и 4— те же, что в (4, 5): ворема Палей — Винера о представлении целых функций экспонентного на, принадлежащих L_2 на какой-либо оси, и применение специальных

ункций — «стаканчиков И. М. Виноградова».

отношении возможной принадлежности к классу I_0 б. д. законы с ограниченным спектром всех оставшихся видов — континуальный спектр, конечый или счетный спектр, не являющийся рациональным, и спектр, содержащий отрицательные частоты. Это, однако, требует значительного технического усложнения имеющегося аппарата и будет сделано в дальнейшем лучай неограниченного спектра пока лишь частично поддается указанной рактовке.

Указанные средства в сочетании с методом перевала позволяют изучить

Ленинградское отделение Математического института им. В. А. Стеклова Академии наук СССР Поступило 12 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Стате́г, Math. Zs., **41**, 405 (1936). ² Д. А. Райков, ДАН, **14**, № 1, 9 937). ³ Д. А. Райков, Изв. АН СССР, сер. матем., № 1, 91 (1938). ⁴ Ю. В. Линик, ДАН, **114**, № 1 (1957). ⁵ Ю. В. Линник, Теория вероятностей и ее применечия, № 1 (1957).

Е. С. ЛЯПИН

О СУЩЕСТВОВАНИИ И ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ОБЩЕГО ВИДА В СВЯЗИ С ОБРАТИМОСТЬЮ В ПОЛУГРУППАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 IV 1957)

1°. Множество, рассматриваемое относительно определенного в негоднозначного ассоциативного действия умножения, называется полугруппой. Рассмотрим, не приводя доказательств, некоторые общисвойства полугрупп, выясним их роль для полугрупп преобразования и свяжем это с вопросом о решениях уравнения общего вида.

 2° . Пусть S — элемент полугруппы \mathfrak{A} . Если для любого $A \in \mathfrak{A}$ в \mathfrak{A} найдется такой элемент X, что XS = A, то говорят, что S обратив слева. Аналогично определяется обратимость справа. Элемент обратимый и слева и справа, называется двусторонне обратимым

Для полугруппы $\mathfrak A$ будем обозначать через $\mathfrak A_1$ множество ее двустороние обратимых элементов; через $\mathfrak A_t$ — множество элементов, обратимых слева, но необратимых справа, через $\mathfrak A_r$ — множество элементов, обратив мых справа, но необратимых слева, и через $\mathfrak A_0$ — множество элементовог необратимых ни слева, ни справа. Можно доказать, что каждое из указанных четырех подмножеств $\mathfrak A$ является ее подполугруппой. Известно (1), что множество $\mathfrak A_1$, если оно не пусто, является группой, единица которой E служит единицей для всей полугруппы $\mathfrak A$ (т. е. AE = EA = A для всякого $A \in \mathfrak A$). Таким образом, полугруппы с единицей и только онго имеют непустую подполугруппу $\mathfrak A_1$.

 3° . Теорема. Если $XY \in \mathfrak{A}_1(X, Y \in \mathfrak{A})$, то имеет место одно и

двух: или X, $Y \in \mathfrak{A}_1$, или $X \in \mathfrak{A}_r$ и $Y \in \mathfrak{A}_1$.

Конечно, обратного заключения делать нельзя. В некоторых полуж группах (например в полугруппе всех преобразований любого бесконечл ного множества) произведение вида XY, где $X \in \mathfrak{A}_r$ и $Y \in \mathfrak{A}_l$, при соотоветствующем выборе пары (X, Y) может оказаться принадлежащим люч бому из четырех множеств \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_l , \mathfrak{A}_r , \mathfrak{A}_0 .

 4° . Свойство односторонней обратимости элементов связано со свой ством увеличительности (2), которое, в свою очередь, связано с различными свойствами полугрупп (2,3). Элемент S полугруппы \mathfrak{A} называется правым увеличительным, если существует такое $\mathfrak{A}' \subset \mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}' \neq \mathfrak{A}'$

что $\mathfrak{A}'S = \mathfrak{A}$. Аналогично определяется левый увеличительный.

Теорема. Все левые увеличительные элементы полугруппы \mathfrak{A} содерожатся в \mathfrak{A}_r . Все правые увеличительные элементы содержатся в \mathfrak{A}_r

Поскольку $\mathfrak{A}_l \cap \mathfrak{A}_r$ пусто, отсюда, в частности, вытекает известный факт (2), что никакой элемент не может быть одновременно левым и правым увеличительным.

 \mathfrak{I}_{1} полугруппы \mathfrak{I}_{1} полугруппы \mathfrak{I}_{2} пуста, некоторые из элементов \mathfrak{I}_{r} могут не быть левыми увеличительными. Аналогично для \mathfrak{I}_{1} Иначе обстоит дело в полугруппах, обладающих единицей.

Теорема. В полугруппе с единицей \mathfrak{A}_r есть множество всех ее леих увеличительных элементов и \mathfrak{A}_l — множество всех ее правых увелиительных элементов.

6°. Вследствие теоремы п. 5° выполнение некоторых свойств односториней обратимости влечет за собою двустороннюю обратимость элемента.

Следствие. Если в полугруппе $\mathfrak A$ с единицей для элемента $X \in \mathfrak A$ тавенство $X\mathfrak A' = \mathfrak A$ ($\mathfrak A' \subset \mathfrak A$) имеет место тогда и только тогда, когда $\mathfrak A' = \mathfrak A$, то X двусторонне обратим в $\mathfrak A$.

7°. Если S содержится в некоторой подполугруппе $\mathfrak B$ полугруппы $\mathfrak A$, возможны случаи, когда S обратим слева в $\mathfrak B$, но необратим слева

4, или наоборот, обратим слева в **4**, но необратим слева в **3**.

Подполугруппа \mathfrak{B} полугруппы \mathfrak{A} называется правильной отноительно обратимости слева, если всякий элемент S из \mathfrak{B} обраим слева в \mathfrak{B} тогда и только тогда, когда он обратим слева в \mathfrak{A} .

Аналогично для обратимости справа.

 8° . Отображение некоторого множества Ω в себя назовем преобратованием Ω . Если для преобразований X, Y, Z при любом $\alpha \in \Omega$ имеет есто $X(Y\alpha) = Z\alpha$, то Z называется произведением X и Y (Z = XY). Іножество всех преобразований Ω обозначим через \mathfrak{S}_{Ω} . Оно является голугруппой. Ее подполугруппы называются полугруппами преобазований Ω . Полугруппа преобразований Ω называется правильной относительно обратимости слева, если Ω есть правильная тносительно обратимости слева подполугруппа полугруппы \mathfrak{S}_{Ω} .

9°. Пусть S — заданное произвольное преобразование множества Ω . равнение $S\xi = \alpha$ ($\alpha \in \Omega$) относительно неизвестного $\xi \in \Omega$ назовем урав-

ением общего вида.

Пусть S — элемент некоторой полугруппы преобразований Ω . Иногда екоторые свойства указанного уравнения могут быть связаны с некотомим свойствами (причем абстрактными, т. е. инвариантными относитель-

о изоморфизмов) S как элемента этой полугруппы.

10°. Не только разрешимость уравнения, но и вопрос о единствен-

ости решения относится к числу указанных свойств.

Теорема. Пусть \mathfrak{A} — правильная относительно обратимости слева голугруппа преобразований иножества Ω и $S \in \mathfrak{A}$. Для того чтобы уравчение $S = \alpha$ относительно неизвестного $\mathfrak{F} \in \Omega$ при всяком α имело не одного решения, необходимо и достаточно, чтобы S был обрати-

ным слева элементом полугруппы Ц.

11°. Если $\mathfrak X$ — некоторая полугруппа преобразозаний множества Ω , правильная и относительно обратимости слева и относительно обратимости слева, то теоремы п. 9° и п. 10° показывают, какую роль для основных войств уравнения $S^{\xi}_{\xi} = \alpha$ играет принадлежность элемента $S \in \mathfrak X$ к той иной из подполугрупп $\mathfrak X_1$, $\mathfrak X_t$, $\mathfrak X_t$, $\mathfrak X_0$. Если $S \in \mathfrak X_1$, то уравнение разешимо при любых α и всегда имеет единственное решение. Если $S \in \mathfrak X_t$, о уравнение разрешимо не для всех α , но в случае разрешимости имеет ишь единственное решение. Если $S \in \mathfrak X_r$, то уравнение разрешимо при всех α , но при некоторых из них имеет несколько различных решений. Наконец, при $S \in \mathfrak X_0$ уравнение разрешимо не при всех α , причем при всех α имеет несколько различных решений.

Если \mathfrak{A} содержит тождественное преобразование (которое, очевидно, вляется единицей \mathfrak{A}), то из теоремы п. 5°, благодаря сказанному, вытеает роль свойств увеличительности элементов \mathfrak{A} для указанных свойств равнения общего вида. В частности, из того, что полугруппа с единицей,

обладающая левыми увеличительными элементами, обязательно обладает и правыми увеличительными, так же как и обратно (2), вытекает ряд очевидыных следствий. Например, если $S\xi = \alpha$ разрешимо при всех $S \in \mathfrak{A}$ и при всех $\alpha \in \Omega$, то решение всегда единственно. Имеет место и обратное предыложение.

 12° . Пусть Γ — некоторое частично упорядоченное множество. Обозначим через \mathfrak{M}_Γ совокупность всех преобразований $S\in\mathfrak{S}_\Gamma$, не нарушающих отношения частичной упорядоченности, т. е. таких, что $\alpha\leqslant\beta$ и $S\alpha\geqslant S(\alpha,\beta\in\Gamma)$ совместны лишь при $\alpha=\beta$. \mathfrak{M}_Γ всегда правильная относительно обратимости справа полугруппа преобразований, однако, как можно подказать на примерах, она не всегда правильна относительно обратимости слева. Может быть доказано, что одним достаточным условием тогом чтобы \mathfrak{M}_Γ была правильна относительно обратимости слева, является выполнение следующего свойства существования отделяющих элементовидля любых $\Gamma' \subset \Gamma$ и $\Gamma'' \subset \Gamma$ таких, что $\alpha' \geqslant \alpha''$, $\alpha' \in \Gamma'$, $\alpha'' \in \Gamma''$ совместнелишь в случае $\alpha' = \alpha''$, должен существовать «отделяющий элемент» $\gamma \in \Gamma'$ обладающий свойствами: 1) $\alpha' \geqslant \gamma$, $\alpha' \in \Gamma'$ возможно лишь при $\alpha' = \gamma$.

Вследствие сказанного выше разрешимость и единственность решения уравнения $S\xi = \alpha$ ($\alpha \in \Gamma$) относительно неизвестного $\xi \in \Gamma$ в случае выполнет ния в Γ условия об отделяющих элементах оказываются целиком зависящими от обратимости справа и слева элемента S в полугруппе \mathfrak{M}_{Γ} .

13°. Множество $\mathfrak{A}_l \cup \mathfrak{A}_r \cup \mathfrak{A}_0$ является совокупностью всех элементо полугруппы \mathfrak{A} , не являющихся двусторонне обратимыми элементами: В некоторых случаях это множество является подполугруппой, в некоторых нет. Согласно п. 3° первое будет иметь место тогда и только тогда когда для всяких $X \in \mathfrak{A}_r$ и $Y \in \mathfrak{A}_l$ имеет место $XY \in \mathfrak{A}_1$. В частности, это будет справедливо, когда пусто \mathfrak{A}_r или \mathfrak{A}_l .

Вследствие теоремы п. 3° из сказанного следует, что в том случае когда $\mathfrak{A}_I \cap \mathfrak{A}_I \cup \mathfrak{A}_0$ является подполугруппой \mathfrak{A}_I , оно обязательно буде

и двусторонним идеалом.

Если множество всех элементов полугруппы \mathfrak{A} , не являющихся дву сторонне обратимыми элементами, есть ее подполугруппа, отличная от \mathfrak{L} (последнее благодаря п. 2° означает, что \mathfrak{A} обладает единицей), то \mathfrak{A} на зывается полугруппой с отделяющейся групповой частью

Понятие полугруппы с отделяющейся групповой частью находитс

в тесном родстве с понятием сверхгруппы Раутера (4,5).

14°. Теорема. Для того чтобы полугруппа с единицей была полугруппой с отделяющейся групповой частью, необходимо и достаточно, чтобы она могла быть представлена в виде непересекающегося объединения дву своих подполугрупп, из которых одна является группой, а вторалевым или правым идеалом.

15°. Можно показать, что к числу полугрупп с отделяющейся группово частью относятся: коммутативные полугруппы с единицей, конечные полугруппы с единицей, полугруппы с двусторонним сокращением, обладакщие единицей (и, в частности, полугруппы, вложимые в группы).

16°. Теорема. Если подполугруппа В полугруппы с отделяющейс групповой частью у содержит единицу у, то В сама является полугруг

пой с отделяющейся групповой частью.

17°. Так как полугруппа всех комплексных квадратных матриц одног порядка, как легко видеть, является полугруппой с отделяющейся груг повой частью, то, пользуясь теоремой п. 16°, можно доказать следующее

Следствие. Всякая полугруппа с единицей, изоморфно представима матрицами, является полугруппой с отделяющейся групповой частью.

18°. Можно показать, что в полугруппах с отделяющейся группово частью не существует увеличительных элементов. Если же полугруппа с единицей не является полугруппой с отделяющейся групповой частью, то в не

бязательно имеются и левые и правые увеличительные элементы. Отсюда,

гледствие п. 5°, вытекает теорема:

Теорема. Пусть \mathfrak{A} — полугруппа с единицей. Если \mathfrak{A} является олугруппой с отделяющейся групповой частью, то оба множества \mathfrak{A}_t \mathfrak{A}_r пусты (т. е. каждый обратимый слева элемент обратим и справа наоборот). Если \mathfrak{A} не является полугруппой с отделяющейся группори частью, то оба множества \mathfrak{A}_t и \mathfrak{A}_r не пусты.

19°. Вследствие п. 9° и п. 10° из теоремы п. 18° вытекают следующие войства уравнения общего вида. Пусть $\mathfrak A$ — некоторая правильная отномительно обратимости слева и правильная относительно обратимости справодительно преобразований множества Ω . Предполагаем также, что $\mathfrak A$ радержит тождественное преобразование. Из сказапного в п. 11° вытекает вязь между свойствами разрешимости и единственности решения уравнения общего вида $S\xi = \alpha$ ($S \in \mathfrak A$, $\alpha \in \Omega$) относительно неизвестного $\xi \in \Omega$.

Если **U** есть полугруппа с отделяющейся групповой частью и уравнечие $S\xi = \alpha$ разрешимо при всяком $\alpha \in \Omega$, то решение его всегда единтвенно. С другой стороны, если при некотором $\alpha = \alpha_1$ уравнение $S\xi = \alpha_1$ гразрешимо, то найдется такое $\alpha^2 \in \Omega$, при котором уравнение $S\xi = \alpha_2$

удет иметь более одного решения.

Если **A** не является полугруппой с отделяющейся групповой частью, в **A** найдутся такие S_1 и S_2 , что уравнение $S_1 = \alpha$ разрешимо при нех $\alpha \in \Omega$, но при некоторых из них имеет более одного решения; уравнечие $S_2 = \alpha$ при некоторых $\alpha \in \Omega$ неразрешимо, но при всяком таком $\alpha \in \Omega$, во тором оно разрешимо, имеет лишь единственное решение.

Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступило 12 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. С. Ляпин, Матем. сборн., **38** (80), 3, 373 (1956). ² Е. С. Ляпин, Уч. запенингр. пед. инст. им. Герцена, **89**, 55 (1953). ³ Н. Н. Воробьев, Уч. зап. Лечингр. пед. инст. им. Герцена, **103**, 31 (1955). ⁴ Н. Rauter, J. Crelle, **159**, 229 (1928). А. К. Сушкевич, Теория обобщенных групп, Харьков — Киев, 1937.

MATEMATHKA

А. М. РОДНЯНСКИЙ

О ВПОЛНЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ВЕКТОРНЫХ ПОЛЯХ В БАНАХОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком П. С. Александровым 10 IV 1957)

В этой заметке R — действительное пространство Банаха; Λ — пустомножество; $E \subset R$; $E_i = (E)_i$ — множество внутренних точек E; $E_g = (E)_g = E \setminus E_i$ — граница E; e — тождественное отображение R на себяе Отображение f множества E в R называется в полнене прерывным векторным полем, заданным в E, если e — f есть вполне непрерывное отображение E в R. Отображение f множества E в R назовем локальным векторным полем, заданным на E, если для всякогочки $x_0 \in E$ существует ее окрестность $O^x = O^x(x_0)$ в R такая, что есть вполне непрерывное векторное поле, заданное на $O^x \cap E$. Отображение f множества E в R назовем в полне непрерывным векторным полем, заданным внутри E, если для всякого замкнутого ограниченного $E_1 \subseteq E$ отображение f есть вполне непрерывное векторное поле заданное на E_1 . Через m(E) обозначаем мощность множества E.

§ 1. В этом параграфе G — открытое в R множество; f — локально векторное поле, заданное в G; $x_0 \in G$, $y_0 = f(x_0)$; через $O^x = O^x(x_0)$ $O^y = O^y(y_0)$ обозначаем ограниченные окрестности точек x_0 , y_0 в R, при чем всегда считаем $\overline{O}^x \subseteq G$. Точку x_0 назовем изолированной точкой поля f, если $f(x_0 + h) \neq f(x_0)$ для всех достаточно малых $h \neq 0$ Если x_0 — изолированная точка поля f, то определена локальная степен $f(f, x_0)$. Изолированную точку $f(f, x_0)$ назовем регулярной точкой поля $f(f, x_0) \neq 0$. Точку $f(f, x_0) \neq 0$ для всех $f(f, x_0) \neq 0$. Множество изолированных точек, регулярных точек, точек регулярной дифференци руемости поля $f(f, x_0) \neq 0$ для всех $f(f, x_0) \neq 0$. Множество изолированных точек, регулярных точек, точек регулярной дифференци руемости поля $f(f, x_0) \neq 0$ для всех $f(f, x_0) \neq 0$. Наконец полагаем

$$G^+ = \{x: x \in G^i, \ \gamma(f, x) > 0\}, \quad G^- = \{x: x \in G^i, \ \gamma(f, x) < 0\},$$

 $G^0 = \{x: x \in G^i, \ \gamma(f, x) = 0\}, \quad G^1 = \{x: x \in G^i, \ |\gamma(f, x)| = 1\}.$

Известно или очевидно, что

$$G^{rd} \subseteq G^1 \subseteq G^r = G^+ \cup G^- \subseteq G^i = G^+ \cup G^- \cup G^0.$$

Точку x_0 назовем точкой локальной топологичности по ля f, если существуют $O^x = O^x(x_0), O^y = O^y(y_0)$ такие, что f отображае, O^x топологически на O^y . Точку x_0 назовем точкой открытост поля f, если для любой $O^x = O^x(x_0)$ имеем $y_0 \in (fO^x)_i$. Поле f называется локально топологическим (открытым) в G, если каждаточка из G есть точка локальной топологичности (открытости) поля f

очевидно, что если f открыто в G, $O \subseteq G$, O открыто в R, то fO от-

Имеют место следующие утверждения:

1) Пусть $x_0 \in G^r$, $O^x = O^x(x_0)$. Тогда для всякой достаточно малой Cвязной) $O^y = O^y(y_0)$ существует (одна и только одна связная) $O^x_1 = O^x_1(x_0)$, родержащаяся в О^х и такая, что

$$\overline{O}_1^x \cap f^{-1} y_0 = \{x_0\}, \ fO_1^x = O^y, \ f(O_1^x)_g = (O^y)_g.$$

2) Если $x_0 \in G^r$, то x_0 есть точка открытости поля f.

3) Пусть $G = G^r$. Тогда f открыто в G, а множество точек локальтой топологичности поля f открыто в R и всюду плотно в G.

4) Пусть $G = G^{rd}$. Тогда f является локально топологическим в G,

ү (f, x) есть константа на каждой компоненте множества G.

5) Пусть, сверх обычного, G ограничено, а f есть вполне непрерывное чекторное поле, заданное в \overline{G} . Тогда $f\overline{G}=\overline{fG}$, а степень $\gamma(G,\,f,\,y)$ тределена и есть константа на каждой компоненте множества $R\setminus fG_g$.

6) Пусть $R \neq R^1$, $O^x = O^x(x_0)$ такова, что $(O^x \setminus \{x_0\}) \subseteq G^{rd}$. Тогда $G \in G^r$ и для всякой достаточно малой связной $O^y = O^y \left(y_0 \right)$ существует одна $O_1^x = O_1^x = O_1$ $=(O^y)_g, \ m(O_1^x \cap f^{-1}y_0) = 1, \ m(O_1^x \cap f^{-1}y) = |\gamma(f, x_0)| = \text{const} > 0 \ \partial \Lambda R \ \text{BCEX}$ 160x {40}.

7). Пусть $R \neq R^1$, $G \setminus G^{rd}$ есть изолированное множество. Тогда:

(7,1) $G = G^r$, в частности (см. 3)), f открыто в G;

7,2) $sign \gamma(f, x)$ есть константа на каждой компоненте множества G;

7,3) множество G^1 ссвпадает с множеством точек локальной тополо- 2 ичности поля f, a значит (см. 7,1), 3)), G^{1} открыто в R и всюду плотно в G;

В утверждениях 7,4) — 7,10) предполагаем, что f — вполне непрерывное векторное поле, заданное внутри $G;\ G \setminus G^{rd}$ — изолированное множество.

7,4) множество $G \cap f^{-1}y$ изолировано и не более чем счетно для пюбого $y \in R$;

7,5) ecau $E = F_{\sigma}(R) \subset G$, $E_i = \Lambda$, mo $fE = F_{\sigma}(R)$, $(fE)_i = \Lambda$;

7,6) $(f(G \cap (G \setminus G^{rd})))_i = \Lambda;$

7,7) если $E = F_{\sigma}(R) \subseteq G$, $E_i = \Lambda$, O открыто в R и ограничено, $O \subseteq G$, $O_g \subseteq E$, то множество $\overline{R} \setminus E$ несвязно;

7,8) если F замкнуто в R, $F \subseteq G$, $F_i = \Lambda$, O — ограниченная компонента множества $R \setminus F$, $O \subseteq G$, то множество $R \setminus fF$ несвязно; 7,9) если F замкнуто в R, $F \subseteq G$, $F_i = \Lambda$, причем мощность системы ограниченных компонент множества R > F больше мощности системы ограниченных компонент множества $R \setminus G$, то множество $R \setminus f F$ несвязно; 7,10) если O открыто в R, $\pi(O) < 1$, $\pi(G) < \tau$, то $\pi(G \cap f^{-1}O) < \tau$

(см. ниже).

Замечание 1. Пусть O открыто в R. Обозначенную систему $\{O_{\alpha}\}$ попарно непересекающихся ограниченных открытых в R множеств O_{α} назовем системой дыр в множестве O, если $(O_{\alpha})_g \subseteq O$, $O_lpha \cap (R \setminus O)
eq \Lambda$ для любого lpha. Будем писать $\pi \, (O) < au$, если всякая

система дыр в множестве O имеет мощность $< \tau$.

8) Пусть $R \neq R^1$ и, сверх обычного, G ограничено, a f — вполне непрерывное векторное поле, заданное в \overline{G} . Пусть, далее, $G \setminus G^{rd}$ есть изолированное множество. Пусть, наконец, Γ есть компонента множества $R \setminus \lceil G_g
vert$. Гогда: либо $\Gamma \cap
vert G = \Lambda$, либо $\Gamma \subseteq
vert G$. Существуют целое неотрицательное иисло $eta=eta\left(\Gamma\right)$ и открытое в R и всюду плотное в Γ множество $B\left(\Gamma\right)\subset\Gamma$ пакие, что для любого $y \in B(\Gamma)$ имеем $m(G \cap f^{-2}y) = \beta(\Gamma)$.

Eсли Γ неограничена, то $\Gamma \cap fG = \Lambda$. Eсли U есть компонента мно-

жества $G \setminus f^{-1}fG_g$, то fU есть компонента множества $R \setminus fG_g$.

$$M(x) = \{y: (x, y) \in M\}, \quad \widetilde{M} = \{(x, y): (x, y) \in M, x \in \pi_x M\}.$$

M ограничено по y, если $\pi_y M$ ограничено в R; M связно по y, если

M(x) связно для любого $x \in \pi_x M$.

 φ есть непрерывное отображение G в R такое, что для любой $(x_0, y_0) \in G$ существует $O^z = O^z(x_0, y_0)$ такая, что φO^z относительно компактно в R; f есть отображение G в R, заданное формулой $f(x, y) = y - \varphi(x, y)$; f_x есть отображение G(x) в R, заданное формулой $f_x(y) = f(x, y)$ ($y \in G(x)$).

Легко видеть, что для любого x множество G(x) открыто в R, а f_x есть вполне непрерывное векторное поле заданное в G(x). Поэтому

можем положить

$$G^{r} = \{(x, y): y \in (G(x))^{r}\}, \quad G^{rd} = \{(x, y): y \in (G(x))^{rd}\},$$

$$G^{r} = \{(x, y): y \in (G(x))^{+}\}, \quad G^{r} = \{(x, y): y \in (G(x))^{-}\}.$$

Наконец, полагаем $u_0 = f(x_0, y_0) = f_{x_0}(y_0)$. Имеют место следующие утверждения:

9) Пусть (x_0, y_0) $\in G^r$ и дана $O^z = O^z$ (x_0, y_0) . Тогда для всякой достаточно малой связной $O^u = O^u$ (u_0) найдется связная по y, ограниченная по y, связная окрестность $O_1^z = O_1^z$ $(x_0, y_0) \subseteq O^z$ такая, что:

9,1) $O_1^z \subseteq G$;

9,2) $\overline{O}_1^z(x_0) \cap f_{x_0}^{-1} u_0 = \{y_0\};$

9,3) $f_x O_1^z(x) = O^u \partial_x A$ любого $x \in \pi_x O_1^z$;

9,4) $f_x(O_1^z(x))_g = (O^u)_g$ для любого $x \in \pi_x O_1^z$;

9,5) Для любых $x \in \pi_x O_1^z$, $u \in O^u$ определена степень $\gamma(O_1^z(x), f_x, u) = \gamma(f_{x_0}, u_0)$.

10) Пусть $G = G^{rd}$. Тогда каждое из множеств G^+ , G^- открыто в Z, Отсюда следует, что $\gamma(f_x, y)$ есть константа на каждой компоненте

11) Пусть $O^z = O^z(x_0, y_0) \subseteq G^{rd}$. Тогда для всякой достаточно малой связной $O^u = O^u(u_0)$ найдется связная, ограниченная по у и связная по у окрестность $O_1^z = O_1^z(x_0, y_0)$, содержащаяся в O^z и такая, что отображение Φ , заданное на множестве $[\pi_x O_1^z, O_1^u]$ формулой

$$\psi(x, u) = O_1^z(x) \cap f_x^{-1} u \ ((x, u) \in [\pi_x O_1^z, O_1^u])$$

есть однозначное непрерывное открытое отображение множества $[\pi_x O_1^z, O^n]$ в пространство R_y , и имеем:

11,1) для любого $x \in \pi_x O_1^r$, отображение f_x есть топологическое регулярно дифференцируемое отображение $O_1^z(x)$ на O^u , а отображение ψ_x

 $\psi(x, u) = \psi(x, u)$ есть топологическое регулярно дифференцируемое ото-

11,2) для любого $(x, u) \in [\pi_x O_1^z, O_1^u];$

11,2,1) $(x, \psi(x, u)) \in O_1^z$;

 $11,2,2) \ \hat{f}(x, \psi(x, u)) = u.$

12) Пусть Φ — бикомпактное множество $\subseteq G = G^{rd}$. Тогда

$$\sup_{x} \left(\sup_{n} m \left(\Phi \left(x \right) \cap f_{x}^{-1} u \right) \right) < + \infty.$$

Замечание 2. В частном случае $R=R^n$ часть результатов этой иметки была получена в работах ($^{1-10}$), как правило, при более сильных иногда при более слабых) ограничениях на отображения и множества. Засть результатов является существенно новой даже в случае $R=R^n$.

Московский физико-технический институт

Поступило 10 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Роднянский, ДАН, 72, № 1 (1950). ² А. М. Роднянский, ДАН 1, № 5 (1953). ³ А. М. Роднянский, Матем. сборн., 36 (78), 2 (1955). А. М. Роднянский, Матем. сборн., 37 (79), 1 (1955). ⁵ А. М. Роднянский, р. Моск. авиацион. инст., 1956. ⁶ А. М. Роднянский, ДАН, 115, № 4 (1957). Л. Д. Кудрявцев, Матем. сборн., 32 (74), 3 (1953). ⁸ Л. Д. Кудрявцев, сп. матем. наук, 9, 3 (61) (1954). ⁹ Л. Д. Кудрявцев, ДАН, 95, № 5 (1954). ¹ Л. Д. Кудрявцев, ДАН, 104, № 1 (1955).

MATEMATUKA

ю. в. сидоров

ЗАДАЧА КОШИ ДЛЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХЫ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ВЕСОМ БОЛЬШЕ ЕДИНИЦЫ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 29 IV 1957)

1. В настоящей работе рассматривается задача Коши для системы

$$\frac{\partial^{n_{i}} u_{i}}{\partial t^{n_{i}}} = \sum_{(k_{s})} \sum_{j=1}^{p} A_{ij}^{(k_{0}, k_{1}, \dots, k_{n})}(t) \frac{\partial^{k_{0}+k_{1}+\dots+k_{n}} u_{j}}{\partial t^{k_{0}} \partial x_{1}^{k_{1}} \dots \partial x_{n}^{k_{n}}} \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$
 (1)

с начальными условиями

$$\frac{\partial^{k} u_{i}}{\partial t^{k}}\Big|_{t=0} = \varphi_{i}^{(k)}(x_{1}, x_{2}, \dots, x_{n}) \quad (i = 1, 2, \dots, p; \ k = 1, 2, \dots, n_{i}-1), (2)$$

где $\sum_{(k_{\mathcal{S}})}$ означает суммирование по всем $k_0,\ k_1,\ldots,k_n,$ для которых

 $\sum_{s=0}^{n}k_s\leqslant L;\;\;L$ — некоторое фиксированное целое положительное число; $k_0\leqslant n_j;\;\;A_{ij}^{(k_0,\;k_1,\;\dots,\;k_n)}(t)$ и $\phi_i^{(k)}(x_1,\;x_2,\;\dots,\;x_n)$ — комплексные функции

действительных аргументов.

В дальнейшем будем рассматривать уравнения

$$\left\{ \left\| \sum_{(k_s, \beta)} A^{(k_0, k_1, \dots, k_n)}(t) \lambda^{k_0} (i\alpha_1)^{k_1} \dots (i\alpha_n)^{k_n} \right\| - \left\| \lambda^{n_1} \lambda^{n_2} 0 \right\|_{0} \right\} = 0, \quad (3)$$

где $\alpha_1,\ \alpha_2,\ldots,\ \alpha_n$ — действительные параметры; $\sum_{(h_{\mathcal{S}},\ \beta)}$ означает суммирова-

ние по всем k_0, k_1, \ldots, k_n , для которых $k_0 \sigma + \sum_{s=1}^n k_s \geqslant n_j \sigma - \beta$; число σ — вес системы (1), т. е. наименьшее из чисел, удовлетворяющих неравенствам $k_0 \sigma + \sum_{s=1}^n k_s \leqslant n_j \sigma$ ($j=1,2,\ldots,p$), $\beta=0,1,2,\ldots,\sigma-1$.

Уравнения (3) назовем характеристическими.

Всюду в дальнейшем рассматриваются только такие системы, для которых корни характеристического уравнения (3) при $\beta=0,\sum_{k=0}^{n}\alpha_{k}^{2}=1$ и

 $0 \leqslant t \leqslant T$ для некоторого T>0 не все равны нулю и действительные части их неположительны. Отсюда следует, что σ целое (см. (¹), стр. 119).

Сведем систему (1) к системе уравнений с частными производными по t первого порядка заменой $\partial^h u_i/\partial t^h$ $(i=1,\,2,\,\ldots,\,p;\,k=1,\,2,\,\ldots,\,n_i-1)$ на новые функции $u_{p+1},\,u_{p+2},\,\ldots,\,u_N$:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{(k_s)} \sum_{j=1}^N A^{(k_0, k_1, \dots, k_n)}(t) \frac{\partial^{k_1 + k_2 + \dots + k_n} u_j}{\partial x_1^{k_1} \partial x_2^{k_2} \dots \partial x_n^{k_n}} \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$
 (4)

Соответствующие начальные условия запишутся в виде

$$u_i|_{t=0} = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$
 (5)

После преобразования Фурье система (4) примет вид

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_{(k_S)} \sum_{j=1}^{N} A_{ij}^{(k_0, k_1, \dots, k_n)} (t) (i\alpha_1)^{k_1} (i\alpha_2)^{k_2} (i\alpha_n^{k_n}) v_j \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$
 (6)

Исследованием фундаментального решения системы (6)

$$v_{i}^{(l)}|_{t=0} = \begin{cases} 0, & i \neq l; \\ 1, & i = l, \end{cases}$$
 (7)

оказываются следующие теоремы.

Tеорема 1. Пусть существуют $\alpha_0 \geqslant 0, \, 0 \leqslant \beta \leqslant \sigma - 1, \, c > 0$ такие,

то при этом $eta,\ 0 \leqslant t \leqslant T$ и $\sum\limits_{k=1}^n lpha_k^2 \geqslant lpha_0^2$ действительные части всех кор-

ней характеристического уравнения (3) меньше $-c lpha^{\sigma-eta},\ e \partial e^{-lpha^2} = \sum_{k} lpha_k^2.$

Tогда существуют такие постоянные $c_1 > 0, c_2 > 0,$ что

$$|v_i^{(l)}(t, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)| \leqslant c_1 \alpha^{\sigma(M-1)} e^{-c_2 \alpha^{\sigma-\beta}},$$

 $\partial e M = \max n_i$.

В этом случае, аналогично тому как это сделано И. Г. Петровским ($\binom{2}{2}$), л. 2, § 4) для параболических систем, доказывается, что решение задачи Коши (1) — (2) ведет себя как решение задачи Коши для параболических систем, т. е. аналитично по (x_1, x_2, \dots, x_n) при t > 0, если начальные рункции $\varphi_i^{(k)}\left(x_1,\; x_2,\ldots,x_n
ight)$ достаточно гладкие и не быстро растут на бесконечности.

Г. Е. Шилов ((3), стр. 94) рассматривал частный случай таких систем,

когда $n_i=1$ $(i=1,2,\ldots,p)$ и $A^{(k_0,\,k_1,\,\ldots,\,k_n)}(t)$ постоянны. Теорема 2. Пусть матрица характеристического уравнения (3)

 $pu \beta = 0$ имеет вид

$$\left\| \begin{array}{c|c} M_1 & 0 \\ \hline 0 & \ddots \\ \hline M_k \end{array} \right|,$$

причем корни каждого уравнения $|M_i|=0$ чисто мнимые и различны при $0\leqslant t\leqslant T$ u $\sum\limits_{k=1}^{n}lpha_k^2=1$. Пусть существует такое $lpha_0\geqslant 0$, что при

 $B=\sigma-1,\;\;0\leqslant t\leqslant T$ и $\sum_{k=1}^n lpha_k^2\geqslant lpha_0^2$ все корни характеристического уравне-

чия (3) чисто мнимые.

Тогда задача (1), (2) поставлена равномерно корректно и выполняется

известное условие А Петровского ((²), стр. 3). Эта теорема обобщает разультат С. А. Гальперна ((¹), стр. 119), который рассмотрел случай, когда $A_{ij}^{(k_0,\ k_1,\ \ldots,\ k_n)}(t)\equiv 0$ при (n_i-1) $z< k_0$ z=0

$$=\sum_{s=1}^n k_s < n_j \, \sigma,$$

Теорема 3. Пусть существуют $\alpha_0 \geqslant 0$, $0 \leqslant \beta \leqslant \sigma - 1$, c > 0 такие, что при этом $eta,\ 0\leqslant t\leqslant T$ и $\sum_{k=1}^{n}lpha_{k}^{2}\geqslantlpha_{0}^{2}$ действительная часть хотя бы

одного корня характеристического уравнения (3) больше $c \, \alpha^{\sigma-\beta}$.

Тогда задача Коши (1)—(2) поставлена некорректно.

Условие этой теоремы аналогично условию В Петровского ((2), стр. 51).

2. Теорема 4. Пусть выполнены следующие условия:

а) при $\beta = 0$, $0 \leqslant t \leqslant T$ и $\sum_{k=1}^{n} \alpha_k^2 = 1$ корни характеристического урав-чения (3) чисто мнимые, различны и не обращаются в нуль;

б) существует такое $\alpha_0 \geqslant 0$, что при $\beta = \sigma - 1$, $0 \leqslant t \leqslant T$ и $x_{\mu}^{2} \geqslant \alpha_{0}^{2}$ все корни характеристического уравнения (3) чисто мнимые;

 $\sum_{k=1}^{n} x_{n}^{2} \geqslant \alpha_{0}^{2} \text{ все корни } x_{n},$ в) вес системы $\tau > 1;$ г) функции $A_{ij}^{(k)}, k_{1}, \ldots, k_{n}$ (t) дважды непрерывно дифференцируемы; $\sum_{k=1}^{n} \alpha_{ij}^{2} \approx \alpha_{ij}^{2} \exp(-\alpha_{ij} x_{n}) + \alpha_{ij}^{2} \exp(-\alpha_{ij} x_{$ д) функции $\varphi_i^{(k)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ непрерывны и абсолютно интегрируемы по всему пространству (x_1, x_2, \ldots, x_n) , так же как и все их частные производные по различным комбинациям (x_1, x_2, \ldots, x_n) до порядка $2v = 2 + 2 E\left[\frac{n + \sigma(M-1)}{2}\right]$, где $M = \max n_i$, E[m] - целая часть m.

Существуют такие положительные постоянные c_1, c_2 и $\varepsilon,$ что

$$|\Delta^{\vee} \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n)| \leqslant c_1 e^{-c_2|x|^{\frac{\sigma}{\sigma-1}+\varepsilon}},$$
(8)

 $\epsilon \partial e \Delta^{\mathsf{v}} \varphi$ — полигармонический оператор порядка v от функции φ , $|x| = \left(\sum_{k=1}^{n} x_k^2\right)^{1/2}.$

Тогда решение задачи Коши (1), (2) при $0 < t \leqslant T$ является аналитической функцией от (x_1, x_2, \ldots, x_n) , а по t имеет столько непрерывных производных, сколько непрерывных производных имеют функции $d^2 A_{ii}^{(k_0, k_1, \dots, k_n)}(t) / dt^2$.

Доказательство производится исследованием матрицы Грипа ($(^2)$, стр. 34).

При этом приходится рассматривать интегралы вида $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\lambda\alpha}\,e^{ir\alpha^{1/6}}}{\alpha^m}d\alpha$ как функции r, где λ — действительный параметр, $m>1,\; \sigma>1,$ и доказывать их аналитичность по г. Такие интегралы при помощи интегрирования по контуру в комплексной плоскости $\alpha = \xi + i\tau$ сводятся к интегралам, которые можно дифференцировать по r под знаком интеграла.

Замечание. Применяя формулу, приведенную Бохнером ((4),

стр. 186), доказываем следующее.

Если фундаментальное решение (7) системы (6) как функция параметров $lpha_1,\ lpha_2,\ldots,lpha_n$ зависит только от $lpha^2=\sum\limits_{k=1}^nlpha_k^2,$ то в условии д) можно положешть

$$2v = 2 + 2E\left[\frac{n+2}{2} + \sigma(M-1)\right].$$

3. В случае задачи Коши для уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\Delta^2 u \tag{C}$$

начальными условиями

$$u \mid_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial t} \mid_{t=0} = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$$
 (10)

работе (5) найдены формулы, дающие решение в явном виде. Пользуясь

гими формулами, доказана следующая теорема.

T е о р е м а 5. Пусть функция $\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ непрерывна и абсолютно нтегрируема по всему пространству (x_1, x_2, \ldots, x_n) , так же как и все и астные производные по различным комбинациям (x_1, x_2, \ldots, x_n) до орядка $2\gamma = 2 + 2E\left\lceil \frac{n-1}{4} \right\rceil$.

Тогда, если $|x|^k \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ при $k=1, 2, \dots, L_1$ где L_1 — некогорое число, абсолютно интегрируемы, то решение задачи (9), (10) при

>0 непрерывно дифференцируемо до порядка $L_{
m 1}.$

Если существуют положительные постоянные c_1 и c_2 такие, что $\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n) \mid \leqslant c_1 e^{-c_2 \mid x \mid}$, то решение задачи (9), (10) при t > 0 налитично по (x_1, x_2, \ldots, x_n) .

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 23 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Гальперн, Матем. сборн., 7 (49), 1 (1940). ² И.Г. Петровский бюлл. МГУ, 1, в. 7 (1938). ³ Г. Е. Шилов, Усп. матем. наук, 10, в. 4 (1955). S. Bochner, Vorlesungen über Fouriesche Integrale, 1932. ⁵ Ю. В. Сидоров, Усп. матем. наук, 12, в. 4 (1957).

В. Ф. ТКАЧЕВ

О НОВЫХ ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ УСТОЙЧИВОСТИ, ПОЛУУСТОЙЧИВОСТИ И НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО ЦИКЛА УРАВНЕНИЯ

 $\frac{dy}{dx} = \frac{P(x, y)}{Q(x, y)}$

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 IV 1957)

В данной работе получены аналитические критерии устойчивости, полуустойчивости и неустойчивости предельного цикла уравнения

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y),\tag{1}$$

где f(x, y) = P(x, y)/Q(x, y), в предположении, что P(x, y) и Q(x, y) имеют:

непрерывные частные производные нужного порядка.

В статье П. Н. Папуша (1) был сделан первый шаг в изучении вопросан о полуустойчивости циклов: найдено необходимое условие полуустойчивости вости регулярного цикла. Некоторое достаточное условие полуустойчивости получил В. А. Чечик (2). Изучая эти работы, автор заметил, что их метод можно применить к исследованию не только полуустойчивости, но также устойчивости и пеустойчивости. Как частные случаи основного результата настоящей работы можно получить критерии цитированных работ.

1. Пусть L — замкнутая интегральная кривая уравнения (1):

$$x = \varphi(s), \quad y = \psi(s) \quad (0 \leqslant s \leqslant l)$$

ее параметрические подставления (s — длина дуги замкнутой кривой L, отсчитываемая от некоторой начальной точки против часовой стрелки).

Тогда, вводя новую систему координат в достаточно малой окрестности L таким образом, чтобы каждая точка окрестности однозначно определялась отрезком n направленной нормали, проходящей через эту точку, и длиной дуги s нашей кривой, отсчитываемой от начальной точки до основания указанной нормали, уравнение (1) можно записать (1) в новых координатах:

$$\frac{dn}{ds} = F(s,n),\tag{2}$$

где

$$F\left(s,n\right) = \frac{\psi'\left(s\right) - n\varphi''\left(s\right) - f\varphi'\left(s\right) - nf\psi''\left(s\right)}{\varphi' + f\psi'} \ .$$

Следуя В. А. Чечику (2), запишем приращение координаты n точки $(0, n_0)$ интегральной кривой за один обход в виде

$$\psi(n_0) = \int_0^1 F(s, n(s, n_0)) ds.$$

Тогда ψ есть функция точки $n(0) = n_0$.

Так как $\psi(0)=0$, то по поведению функции $\psi(n_0)$ при $n_0>0$ и $n_0<0$ близких к нулю можно судить об устойчивости, полуустойчивости или неустойчивости предельного цикла L.

Очевидно, для устойчивости (неустойчивости) цикла достаточно выполения условия

$$\psi'_{n_0}(n_0)|_{n_0=0} = 0, \quad \psi''_{n_0}(n_0)|_{n_0=0} = 0, \dots, \psi_{n_0}^{(k-1)}(n_0)|_{n_0=0} = 0,$$

$$\psi_{n_0}^{(k)}(n_0)|_{n_0=0} < 0 (>0),$$
(3)

де k — некоторое нечетное число, а для полуустойчивости — условия

$$\psi'_{n_0}(n_0)|_{n_0=0} = 0, \quad \psi'_{n_0}(n_0)|_{n_0=0} = 0,
\dots, \psi_{n_0}^{(k-1)}(n_0)|_{n_0=0} = 0, \quad \psi_{n_0}^{(k)}(n_0)|_{n_0=0} \neq 0,$$
(4)

 χ де k четно.

2. Будем искать удобное выражение для наших производных.

$$\psi'_{n_0}(n_0) = \int_0^t F'_{n_0}(s, n(s, n_0)) ds = \int_0^t F'_n(s, n) n'_{n_0}(s, n_0) ds.$$

Имея в виду (2), легко получим

$$n'_{n_0}(s) = 1 + \int_0^s F'_{n}(s, n) n'_{n_0}(s) ds.$$

Рассматривая это соотношение как интегральное уравнение относительно $n_{n_0}'(s,\,n_0),$ находим его решение в виде

$$n'_{n_0}(s, n_0) = \exp\left[\int\limits_0^s F'_n(t, n) dt\right].$$

Следовательно,

$$\psi'_{n_0}(n_0) = \exp\left[\int_0^s F'_n(t, n) dt\right]\Big|_0^t.$$

Таким образом, первым достаточным условием устойчивости (неустойчивости) цикла L будет условие

$$\int_{0}^{l} F'_{n}(s, n) ds \big|_{n=0} < 0 \ (>0),$$

ибо при $n_0 = 0$ совершается обход по кривой $L(n(s, 0) \equiv 0)$.

Основным результатом работы $(^2)$ является нахождение первого достаточного условия полуустойчивости предельного цикла уравнения (1). Оно может быть получено из наших условий (4) при k=2. Вторая производная имеет вид

$$\psi_{n_0}^{"}(n_0)\Big|_{n_0=0} = \int_0^l F_n^{"} \exp\left[\int_0^s F_n' dt\right] ds\Big|_{n=0}.$$

поэтому цикл будет полуустойчивым при

$$\int_{0}^{t} F'_{n}(s, n) ds \big|_{n=0} = 0, \quad \int_{0}^{t} F'_{n} \exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right] ds \big|_{n=0} \neq 0.$$

· Оказывается, что и дальнейшие производные можно получить в столь же простой форме. Именно,

$$\psi_{n_0}^{(h)}(n_0)\big|_{n=0} = \int_0^t F_n^{(h)} \left[\exp \int_0^s F_n' dt\right]^{h-1} ds.$$

Из полученной формулы и условий (3), (4) вытекает следующая теома. Теорема 1. Для устойчивости (неустойчивости) цикла достаточно выполнения условия

$$\int_{0}^{t} F'_{n}(s, n) ds \Big|_{n=0} = 0, \quad \int_{0}^{t} F'_{n} \exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right] ds \Big|_{n=0} = 0, \dots$$

$$(5)$$

$$\dots \int_{0}^{t} F_{n}^{(k-1)} \left[\exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right]\right]^{k-2} ds \Big|_{n=0} = 0, \int_{0}^{t} F_{n}^{(k)} \left[\exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right]\right]^{k-1} ds \Big|_{n=0} < 0 (>0)$$

при к нечетном, а для полуустойчивости — условия

$$\int_{0}^{l} F_{n}'(s, n) ds \Big|_{n=0} = 0, \quad \int_{0}^{l} F_{n}'' \exp\left[\int_{0}^{s} F_{n}' dt\right] ds \Big|_{n=0} = 0, \dots$$

$$\dots, \int_{0}^{l} F_{n}^{(k-1)} \left[\exp\left[\int_{0}^{s} F_{n}' dt\right]\right]^{k-2} ds \Big|_{n=0} = 0, \quad \int_{0}^{l} F_{n}^{(k)} \left[\exp\left[\int_{0}^{s} F_{n}' dt\right]\right]^{k-1} ds \Big|_{n=0} \neq 0$$

The derivative of the derivative of

Замечание. Если $\psi_{n_0}^{(k)}(n_0)|_{n_0=0}$ определяет тот или иной вид устойчивости цикла L, то равенства

$$\int_{s}^{t} F'_{n}(s, n) ds \Big|_{n=0} = 0, \quad \int_{0}^{t} F'_{n}(s, n) \exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right] ds \Big|_{n=0} = 0, \dots$$

$$\dots, \int_{0}^{t} F_{n}^{(k-1)} \left[\exp\left[\int_{0}^{s} F'_{n} dt\right]\right]^{k-2} ds \Big|_{n=0} = 0$$
(7)

будут необходимым условием этой устойчивости.

Следствие. Если на замкнутой интегральной кривой выполнено условие (7) и $F_n^{(k)}$ (при k четном) не обращается тождественно в нуль и не меняет знака, то эта кривая является полуустойчивым предельным циклом; если же на этой кривой выполнено условие (7) и $F_n^{(k)}$ (при k нечетном) не обращается тождественно в нуль, оставаясь постоянно <0 (>0), то эта кривая будет устойчивым (неустойчивым) предельным циклом.

Полученный результат является более общим, чем известные критерии

устойчивости и неустойчивости Пуанкаре (3):

$$\oint_{0}^{l} (P_{x}^{'} + Q_{y}^{'}) dt \begin{cases} < 0 & \text{устойчивость,} \\ > 0 & \text{неустойчивость} \end{cases}$$

для системы

$$\frac{dy}{dt} = P(x, y), \quad \frac{dx}{dt} = Q(x, y),$$

где l — период периодического решения, а интеграл берется вдоль L в на-

правлении возрастания t.

3. Рассмотрим теперь некоторые результаты, относящиеся к исследованию одного частного случая предельных циклов, так называемых регулярных циклов (1). Оказывается, что в этом случае условия (5) и (6) теоремы 1 упрощаются.

Теорема 2. Для устойчивости (неустойчивости) регулярного пре-

дельного цикла L достаточно выполнения условия

$$F'_{n}|_{n=0} = 0, \dots, F_{n}^{(k-1)}|_{n=0} = 0, \quad F_{n}^{(k)}|_{n=0} < 0 \ (>0)$$
 (8)

при к нечетном, а полуустойчивости

$$F'_{n}|_{n=0} = 0, \dots, F_{n}^{(k-1)}|_{n=0} = 0, \quad F_{n}^{(k)}|_{n=0} \neq 0$$
 (9)

при к четном.

Таким образом, вопрос об устойчивости регулярного цикла решается ез интегральной формы основной теоремы, что удобно для практики, так производные считаются без труда.

Условия (8) и (9) являются одновременно и условиями регулярности редельного цикла, так что нами найден критерий для распознавания

эгулярных циклов.

1 Гример нерегулярного предельного цикла приводится в работе (2). Автор благодарит проф. М. А. Красносельского за ценные советы при ыполнении этой работы.

Воронежский государственный университет

Поступило 18 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Н. Папуш, Усп. матем. наук, 7, в. 4 (1952). ² В. А. Чечик, Усп. матем. аук, 10, в. 1 (1955). ³ Д. Ж. Стокер, Нелинейные колебания в механических и элекрических системах, ИЛ, 1953.

MATEMATUKA

п. л. Ульянов

о перестановках тригонометрической системы

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 IV 1957)

Пусть $f(x) \in L(0,2\pi) + 2\pi$ -периодическая функция, ряд Фурье которой

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx), \tag{1}$$

где

$$a_k = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \cos kt \, dt \quad (k = 0, 1, 2, ...);$$

$$b_k = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \sin kt \, dt \quad (k = 1, 2, ...).$$

Определение. Ряд (1) будем называть безусловно сходящимся почти всюду на $[0,2\pi]$, если он сходится почти всюду на $[0,2\pi]$ после любой перестановки его членов. При этом множество точек расходимости, вообще говоря, зависит от порядка членов.

Если незначительно видоизменить наши рассуждения из заметки (6),

то легко убедиться, что справедлива следующая теорема.

Теорема 1. Пусть

$$\sum_{n=10}^{\infty} \frac{(\ln \ln n)^{1+\epsilon} \ln n}{n} \{E_n^{(2)}(f)\}^2 < \infty;$$
 (2)

тогда ряд (1) безусловно сходится почти всюду на $[0,2\pi]$, где $\mathfrak{s}>0$; $E_n^{(2)}(\mathfrak{f})$ — наилучшее приближение в метрике L^2 функции $\mathfrak{f}(x)$ посредством тригонометрических полиномов порядка n-1.

Отсюда, как следствие, вытекает, что если модуль непрерывности

функции f(x) удовлетворяет неравенству

$$\omega\left(\delta,\,f\right) \leqslant \frac{1}{\ln\frac{1}{\delta}\left(\ln\ln\frac{1}{\delta}\right)^{1+\epsilon}}\;,\quad \epsilon>0,$$

то ряд (1) безусловно сходится почти всюду на $[0,2\pi]$. Известно, что если

$$\sum_{n=10}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n}} E_n^{(2)}(f) < \infty, \tag{3}$$

то ряд (1) абсолютно сходится на отрезке $[0,2\pi]$ (см. по этому новоду работу С. Б. Стечкина (4)). Легко видеть, что условие (2) значительно слабее, нежели условие (3).

Можно дать достаточный критерий безусловной сходимости почти всюду ряда (1) и в несколько иной форме. Именно, используя результат

олича ((¹), стр. 170) и одну из наших теорем работы (⁵), убеждаемся в раведливости следующего утверждения:

Теорема 2. Если для некоторого $\varepsilon > 0$ интеграл

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \frac{|\ln t| |\ln |\ln t| |^{1+\varepsilon}}{t} [f(x+t) - f(x-t)]^{2} dx dt < \infty, \tag{4}$$

o ряд (1) безусловно сходится почти всюду на $[0, 2\pi]$.

Рассмотрим теперь случай, когда условия (2) и (4) заведомо не выполняются.

В работе А. Н. Колмогорова и Д. Е. Меньшова (2) имеется следующее

гверждение (принадлежащее А. Н. Колмогорову):

Существует функция $f(x) \in L^2(0, 2\pi)$ такая, что члены ее ряда Фурье (1) южно так переставить местами, чтобы полученный ряд расходился почти ноду на $[0, 2\pi]$.

Несколько позже Марцинкевич (3) доказал:

Существует функция $f(x)\pi\in L^p(0,2\pi)$ такая, что члены ее ряда Фурьс) можно так переставить местами, чтобы полученный ряд не имел ни дной подпоследовательности частных сумм, сходящейся на множестве эложительной меры. При этом $1\leqslant p < {}^6/_5$.

Последний результат можно обобщить. Предварительно дадим следую-

(ее определение.

Определение. Пусть $T = \| C_{m,n} \|$ — матрица, определяющая лизиный регулярный метод суммирования T. Мы называем T-метод суммирования K-методом, если для каждого $m = 0, 1, 2, \ldots$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n |C_{m,n}| = P(m) < \infty.$$

ти методы суммирования были введены, по-видимому, Харди и Рогозинким.

Теперь мы можем сформулировать наше утверждение.

Теорема 3. Пусть

$$\sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \tag{5}$$

пригонометрический ряд такой, что

$$|a_k| \leqslant 1, \quad |b_k| \leqslant 1 \quad (k = 1, 2, ...)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} (a_{n_k}^2 + b_{n_k}^2) = \infty \quad (n_1 < n_2 < \ldots),$$

де последовательность $\{n_k\}$ обладает свойством: уравнение $n=\pm n_i\pm n_j$ меет не более A решений для всех $n\ne 0$ (A — постоянное число). Пусть, громе того, T — некоторый K-метод суммирования. Тогда члены ряда 5) можно так переставить местами, что вновь полученный ряд

$$\sum_{i=1}^{\infty} (a_{\nu_i} \cos \nu_i x + b_{\nu_i} \sin \nu_i x) \tag{6}$$

ие будет суммируем методом Т ни на каком множестве положительной меры, а также ни одна подпоследовательность частных сумм ряда (6) не мудет сходящейся ни на каком множестве положительной меры. Замечание 1. В силу теоремы Банаха ((7), стр. 215) среди триг пометрических рядов (5), которые удовлетворяют условиям теоремы имеются ряды Фурье. Более того, на основании результата Марцинкевиче имеются также ряды Фурье и из класса L^p , где 1 .

Исходя из теоремы 3, легко показать, что справедлива следующа

теорема.

Теорема 4. Пусть ε — любое положительное число. Тогда можи построить функцию $f(x) \in L(0, 2\pi)$ такую, что f(x) = 0 при $x \in [\varepsilon, 2\pi - u f(x)]$ имеет непрерывную производную любого порядка на любом отрезтей, $2\pi - \delta](\delta > 0)$. При этом, если T — некоторый K-метод суммиров ния, то члены ряда Фурье (1) функции f(x) можно переставить так, что вновь полученный ряд (6) не будет суммируем методом T ни на каком множестве E положительной меры, а также ни одна бесконечная подпослед вательность частных сумм переставленного ряда не будет сходиться ни каком множестве положительной меры.

Замечание 2. Функцию f(x) можно построить даже из класса L причем такую, что ее ряд Фурье (1) всюду сходится на $[0, 2\pi]$, где $1 \ll p < 0$

(см. замечание 1).

Следствие 1 (о принципе локализации Римана). Положим, чу $\{\cos n_i x, \sin n_i x\}$ — переставленная тригонометрическая система и функци $f(x) \in L(0, 2\pi)$, причем f(x) = 0 для $x \in [a, b] \neq (0, 2\pi)$ и

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{i=1}^{\infty} (a_{n_i} \cos n_i x + b_{n_i} \sin n_i x) \tag{}$$

ряд Фурье функции f(x) по переставленной тригонометрической систем. Тогда утверждение, что ряд (7) будет сходиться на (a, b), вообще говорх несправедливо. Более того, ряд (7) может оказаться даже не суммиру мым методом Абеля ни на каком множестве положительной меры. Те более это имеет место для всех чезаровских средних.

Это следствие непосредственно вытекает из теоремы 4.

Следствие 2 (о безусловной сходимости). Если функция $f(x) \in L(0, 2\pi)$ и (1)—ее ряд Фурье, то из того, что f(x) обладает как угодно хорошими свойствами на отрезке $[a, b] \subset (0, 2\pi)$, нельзя заключить, что руг (1) безусловно сходится почти всюду на [a, b].

Это следствие вытекает из следствия 1.

Следствие 3 (о сходимости в среднем и по мере). Если функци $f(x) \in L(0, 2\pi)$ и (7)—ее ряд Фурье по переставленной тригонометрическо системе, то, вообще говоря, нельзя даже утверждать, что некоторая по последовательность частных сумм ряда (7) сходится в среднем L^q на нек тором множестве E положительной меры для какого-то q > 0. То же имет место и для сходимости по мере (функция f(x) может обращаться в нуль $\{a, b\} \subset (0, 2\pi)$).

Замечание 3. Во всех сформулированных нами предложениях можем считать, что $f(x) \in L^p(0, 2\pi)$, где $1 \le p < \frac{6}{5}$ (см. замечание 2).

Некоторым дополнением к теореме 3 является теорема 5.

Теорема 5. Пусть

$$\sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

тригонометрический ряд такой, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} (a_n^2 + b_n) = \infty.$$

Тогда члены ряда (8) можно так переставить местами, что новый ряд

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} (a_{m_{\nu}} \cos m_{\nu} x + b_{m_{\nu}} \sin m_{\nu} x) \tag{9}$$

неограниченно расходится почти всюду на $[0, 2\pi]$ и не сходится в метрике L на $[0, 2\pi]$.

В одной из работ Орлича (8а) содержатся некоторые результаты в этсм

направлении для ортогональных систем.

Из теоремы 5 непосредственно вытекает ряд следствий, которые могут

представлять и самостоятельный интерес.

Следствие 4, Если тригонометрический ряд (8) после любой перестановки его членов имеет ограниченные (числом A) частные суммы на некотором множестве E положительной меры, то он является рядом Фурьенекоторой функции $f(x) \in L^2(0, 2\pi)$ (число A и множество E зависят, вообще говоря, от перестановки). В частности, если ряд (8) после любой перестановки сходится на множестве E положительной меры, то он является рядом Фурье функции $f(x) \in L^2(0, 2\pi)$. Поэтому справедливо следствие 5.

Следствие 5. Если функция $f(x) \in L^p(0, 2\pi)$ (p < 2) и $f(x) \in L^2(0, 2\pi)$, то ряд Фурье функции f(x) заведомо не может быть безусловно сходящимся почти всюду, т. е. безусловно сходящимися рядами могут быть лишь ряды

Фурье из класса L^2 .

Это утверждение легко можно получить из результатов Орлича (66). Следствие 6. Переставленная тригонометрическая система $\cos m_{\nu}x$, $\sin m_{\nu}x$ не является, вообще говоря, базисом в пространстве функций $f(x) \in L^p(0, 2\pi)$, где $1 \le p < 2$.

Это утверждение также можно вывести из результатов Орлича ($^{\epsilon_{B,T}}$). Таким образом, мы получаем следующий вывод: принцип локализации Римана, сходимость рядов Фурье почти всюду, представление функции тригонометрическим рядом в метрике L^p (p < 2) и т. д. тесным образом связаны с «правильным» расположением тригонометрической системы, т. е. эти свойства нарушаются, если мы будем рассматривать ряды Фурье по «переставленной» тригонометрической системе.

Замечание. 4. Аналогичного типа результаты имеют место и для

некоторых ругих ортогональных систем.

Теорема 6. Существует 2π -периодическая непрерывная функция f(x), ряд Фурье которой после некоторой перестановки не сходится на $[0, 2\pi]$ по метрике L^q для любого q > 2 (перестановка не зависит от q).

Из теоремы 6 вытекает следствие 7.

Следствие 7. Переставленная тригонометрическая система, вообще говоря, не является базисом по метрике L^p в пространстве функций

 $f(x) \in L^{p}(0, 2\pi)$, где p > 2.

Замечание 5. Легко показать, что можно найти такую фиксированную переставленную тригонометрическую систему, которая обладает сразу всеми указанными выше свойствами.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 28 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Kaczmarz, H. Steinhaus, Theorie der Orthogonalreihen, Warszawa—Lwow, 1935. ²A. Н. Колмогоров, Д. Е. Меньшов, Math. Zs., 26, 432 (1927). ³ J. Marcinkiewicz, Studia Math., 6, 39 (1936). ⁴ С. Б. Стечкин, Матем. сборн., 29, 225 (1951). ⁵ П. Л. Ульянов, Усп. матем. наук, 8, в. 6 (58), 133 (1953). ⁶ П. Л. Ульянов, Матем. сборн., 40, 95 (1956). ⁷ А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, М.— Л., 1939. ⁸ W. Orlicz, Studia Math., a) 6, 98 (1936); 6) 4, 27 (1933); в) 4, 33 (1933); г) 4, 41 (1933).

г. м. ШЕФТЕР

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОДНОМЕРНОГО НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ ДВИЖЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 16 IV 1957)

Впервые асимптотическое решение задачи о затухании ударных волнашел Л. Д. Ландау (¹); он получил первый член решения для сферическог и цилиндрического случаев. Л. И. Седов (²) решал эту задачу в характиристических переменных, он тоже получил первый член. Ю. Л. Якимов (развил метод Л. И. Седова и получил в сферическом случае асимптотическое решение с членами порядка малости выше первого.

В настоящей работе аналогичным методом находится решение в цилиндрическом случае, затем с помощью этого решения исследуются асимптотические законы затухания ударных волн; найдены члены порядка ма

лости выше первого.

1. Одномерный неустановившийся поток идеального совершенного газ с цилиндрической симметрией должен описываться системой уравнени

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial r} + \frac{\rho u}{r} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \frac{p}{\rho^{\gamma}} + u \frac{\partial}{\partial r} \frac{p}{\rho^{\gamma}} = 0, \quad (1)$$

где r — координата (радиус); t — время; u — скорость; ρ — плотность p — давление.

Известно, что эта система имеет три семейства характеристический направлений

$$dr = (a + u) dt$$
, $dr = (-a + u) dt$, $dr = u dt$

(a - скорость звука).

Проведем выкладки и рассуждения, апалогичные проведенным в (3). В координатах r, ξ_1

$$\mu_{10}(r, \, \xi_1) \, d\xi_1 = dr - (a + u) \, dt \tag{2}$$

найдем волну, идущую от оси цилиндрической симметрии, или прямур волну, если p, ρ , u будем искать в виде рядов по степеням $\ln^t r/r^k$ (k меняется от 1 до ∞ ; i — от 0 до k — 1).

В координатах r, ξ_2

$$\mu_{20}(r, \xi_2) d\xi_2 = dr - (-a + u) dt \tag{6}$$

найдем волну, идущую к оси цилиндрической симметрии, или обратну волну. Затем объединим эти две волны волной взаимодействия, котора

пропадает при исчезновении одной из первых двух волн.

Таким образом получим асимптотическое решение, содержащее в явно виде две произвольные функции и счетный набор произвольных постояных. Выпишем первые члены этого решения:

$$\rho = 1 + [F_{10}(\xi_{1}) + f_{10}(\xi_{2})] \frac{1}{Vr} + [F_{20}(\xi_{1}) + f_{20}(\xi_{2}) + \alpha_{20}(\xi_{1}, \xi_{2})] \frac{1}{r} + \cdots,
\rho = 1 + [\Psi_{10}(\xi_{1}) + \psi_{10}(\xi_{2})] \frac{1}{Vr} + [\Psi_{21}(\xi_{1}) + \psi_{21}(\xi_{2})] \frac{\ln r}{r} +
+ [\Psi_{20}(\xi_{1}) + \psi_{20}(\xi_{2}) + \beta_{20}(\xi_{1}, \xi_{2})] \frac{1}{r} + \cdots,
u = [\Phi_{10}(\xi_{1}) + \varphi_{10}(\xi_{2})] \frac{1}{Vr} + [\Phi_{21}(\xi_{1}) + \varphi_{21}(\xi_{2})] \frac{\ln r}{r} +
+ [\Phi_{20}(\xi_{1}) + \varphi_{20}(\xi_{2}) + \omega_{20}(\xi_{1}, \xi_{2})] \frac{1}{r} + \cdots,$$
(4)

где

$$\Phi_{10} = \frac{1}{V\gamma} F_{10}, \quad \Psi_{10} = \frac{1}{\gamma} F_{10} + C_{\Psi_{10}}, \quad \mu_{10} = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) F'_{10} (\xi_1) V \bar{r} + 1 + \cdots,
F_{21} = 0, \quad \Phi_{21} = C_{\Phi_{21}}, \quad \Psi_{21} = C_{\Psi_{21}}, \quad F_{20} = \frac{\gamma - 3}{4\gamma} F_{10}^2 + \frac{1}{4} C_{\Psi_{10}} F_{10} + V \bar{\gamma} C_{\Phi_{21}}, (5)
\Phi_{20} = -\frac{\gamma + 5}{4\gamma V \bar{\gamma}} F_{10}^2 - \frac{1}{4V \bar{\gamma}} C_{\Psi_{10}} F_{10} + C_{\Phi_{20}},
\Psi_{20} = -\frac{1 + \gamma}{8\gamma^2} F_{10}^2 + \frac{5}{4\gamma} C_{\Psi_{10}} F_{10} + C_{\Psi_{20}}$$

прямая волна;

$$\varphi_{10} = -\frac{1}{V\gamma} f_{10}, \quad \psi_{10} = \frac{1}{\gamma} f_{10} + c\psi_{10}, \quad f_{21} = 0, \quad \varphi_{21} = c_{\varphi_{21}},$$

$$\psi_{21} = c_{\psi_{21}}, \quad \mu_{20} (r, \xi_2) = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) f'_{10} (\xi_2) V \overline{r} + 1 + \cdots, \tag{6}$$

$$f_{20} = \frac{\gamma - 3}{4\gamma} f_{10}^2 + \frac{1}{4} c_{\psi_{10}} f_{10} + c_{f_{20}}, \quad \varphi_{20} = \frac{\gamma + 5}{4\gamma V \gamma} f_{10}^2 + \frac{1}{4 V \gamma} c_{\Psi_{10}} f_{10} + c_{\varphi_{20}},$$

$$\psi_{20} = -\frac{1 + \gamma}{8\gamma^2} f_{10}^2 + \frac{5}{4\gamma} c_{\Psi_{10}} f_{10} + c_{\psi_{20}}, \quad c_{f_{20}} = -V \overline{\gamma} c_{\varphi_{21}}$$

обратная волна;

$$\mu_{1} = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) F_{10}'(\xi_{1}) \sqrt{r} + 1 + \cdots, \quad \mu_{2} = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) f_{10}'(\xi_{2}) \sqrt{r} + 1 + \cdots,$$

$$\alpha_{10} = \beta_{10} = \omega_{10} = 0, \quad \alpha_{21} = \beta_{21} = \omega_{21} = 0,$$

$$\beta_{20} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma^{2}} F_{10} f_{10} + \frac{5}{4\gamma} (c_{\psi_{10}} F_{10} + C_{\Psi_{10}} f_{10}),$$

$$\alpha_{20} = \frac{1}{4} (c_{\psi_{10}} F_{10} + C_{\Psi_{10}} f_{10}), \quad \omega_{20} = -\frac{\gamma + 1}{\gamma \sqrt{\gamma}} F_{10} f_{10} - \frac{1}{4 \sqrt{\gamma}} (c_{\psi_{10}} F_{10} + C_{\psi_{10}} f_{10}) \quad (7)$$

волна взаимодействия.

2. Применим полученное решение для исследования вопроса о затухании ударных волн. Предположим, что скачок движется по невозмущенной среде $p=1,\ \rho=1,\ u=0$. Тогда условия на скачке можно записать в виде

$$\Delta p \Delta \rho + \frac{2}{\gamma - 1} (\gamma \Delta \rho - \Delta p) = 0, \quad u^2 = \frac{1}{\rho} \Delta p \Delta \rho, \quad D^2 = \rho \frac{\Delta p}{\Delta \rho}.$$
 (8)

Здесь $\Delta p = p-1$; $\Delta \rho = \rho-1$; D(r) — неизвестная пока функция; u — скорость движения переднего фронта ударной волны.

Подставляя первые три члена решения (4) в (8), получим соответственно

$$C_{\Psi_{10}} = c_{\psi_{10}} = C_{\Psi_{21}} = c_{\psi_{21}} = C_{\Phi_{21}} = c_{\varphi_{21}} = C_{\Psi_{20}} = c_{\psi_{20}} = C_{\Phi_{20}} = 0; \quad (1)$$

$$f_{10}(\xi_2) = -\frac{\gamma - 3}{8\gamma} F_{10}^2(\xi_1) \frac{1}{V_r} + o(r^{\varepsilon - 1}); \quad (1)$$

$$D = V_{\gamma} \left\{ 1 + \frac{\gamma + 1}{4\gamma} \left[F_{10}(\xi_1) + f_{10}(\xi_2) \right] \frac{1}{V_r} \right\} + o(r^{\varepsilon - 1}). \quad (1)$$

Таким образом, считая, что $F_{10}\left(\xi_{1}\right)$ — заданная форма прямой волни определим остальные функции.

Исследуем асимптотическое поведение ударной волны с помощью р.

венства

$$\mu_1 d\xi_1 = dr - (a+u) dt. \tag{1}$$

На скачке dr/dt = D(r), поэтому (12) на скачке примет вид

$$\mu_1 d\xi_1 = \left[1 - \frac{a+u}{D}\right] dr. \tag{1}$$

Подставляя выражения μ_1 , (a+u)/D через ряды и учитывая при этс (9)—(11), получим дифференциальное уравнение, верное на скачке

$$\frac{dF_{10}}{dr} \left[\left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \sqrt{r} + \frac{d\xi_1}{dF_{10}} + \dots \right] = -\frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) F_{10} \frac{1}{\sqrt{r}} + \dots$$
 (1)

Отсюда можно определить $F_{10}(r)$ на скачке, если найти производну $d\xi_1/dF_{10}$. Форма волны $F_{10}(r,t_0)$ в начальный момент нам задана (рис. $t=t_0$). Предположим, что $F_{10}(r_0,t_0)=0$, $\partial F_{10}/\partial r|_{r_0,t_0}\neq 0$ и что $F_{10}(r,t_0)=0$ разложима в ряд Тейлора по степеням $r-r_0$.

Учитывая, что $F_{10}=F_{10}\left(\xi_{1}\right)$ и, следовательно, $\xi_{1}=\xi_{1}\left(F_{10}\right)$, и зна $F_{10}\left(r,\,t_{0}\right)$, найдем $\xi_{1}\left(F_{10}\right)$ в начальный момент времени $t=t_{0},\,dt=0$.

Из (13) при $t = t_0$ следует

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial r}\Big|_{r,t_0} = 1 - \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \frac{\partial F_{10}}{\partial r}\Big|_{r,t_0} \sqrt{r} + \cdots \tag{13}$$

$$\xi_1(E_{10}) = \xi_0 + \kappa_1 F_{10} + \frac{1}{2} \kappa_2 F_{10}^2 + \cdots, \tag{16}$$

где

Зависимость $\xi_1\left(F_{10}\right)$ не меняется с течением времени. Значит, в любо момент времени и для любого радиуса

$$\frac{d\xi_1}{dF_{10}} = \kappa_1 + \kappa_2 F_{10} + \cdots \tag{17}$$

Тогда (14) примет вид

$$\frac{dF_{10}}{dt} \left[\left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \sqrt{r} + \kappa_1 + \kappa_2 F_{10} + \cdots \right] = -\frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) F_{10} \frac{1}{\sqrt{r}} + \cdots$$
 (18)

Решение (18) можно искать в виде

$$F_{10}(r) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{i=-\infty}^{\infty} r^{-k/4} \ln^i r \cdot a_{ki} \quad (i < 1/2 k).$$

Из (18) получим $F_{10}(r)$ на скачке как функцию радиуса

$$F_{10}(r) = \frac{c_0}{r^{\frac{1}{4}}} - \frac{c_0}{2} \frac{\varkappa_2}{1 + 1/\gamma} \frac{1}{r^{\frac{2}{4}}} + o(r^{\varepsilon - 1})$$
 (19)

— сколь угодно малая положительная $_{
m c_0}$ — произвольная постоянная).

Найдем теперь форму волны в любой миксированный момент времени t. Предпозагаем, что существует точка r_2 , где $r_1(r_2,t)=0$ (рис. 1,t), а $F_{10}(r,t)$ разначается в ряд

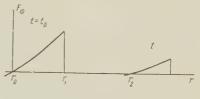


Рис. 1

$$F_{10}(r,t) = \frac{\partial F_{10}}{\partial r}\Big|_{r_2,t} (r - r_2) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{10}}{\partial r^2}\Big|_{r_2,t} (r - r_2)^2 + \cdots$$
 (20)

Подставляя (20) в (18) с учетом dt=0, определим $\partial F_{10}/\partial r|_{r_2,\,t},^2F_{10}/\partial r^2|_{r_2,\,t},\dots$ как функции начальных данных и радиуса

$$\frac{|F_{10}|}{|\partial r|}\Big|_{r_2, t} = \frac{1}{(1+1/\gamma)Vr_2 + \kappa_1}, \quad \frac{\partial^2 F_{10}}{\partial r^2}\Big|_{r_2, t} = -\frac{1}{2} \frac{(1+2\kappa_2+1/\gamma)Vr_2 + \kappa_1}{[(1+1/\gamma)Vr_2 + \kappa_1]^3}, \dots (21)$$

Асимптотические законы затухания ударных волн получаются подтановкой результатов (9), (10), (19) и (20) в формулы (4), а также в ти же формулы, предварительно продифференцированные по r:

$$p(r, t) = p(r_2, t) + \frac{\partial p}{\partial r}\Big|_{r_2, t} (r - r_2) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial r^2}\Big|_{r_2, t} (r - r_2)^2 + \cdots,$$

налогично для $\rho(r, t)$ и u(r, t). В точке r_2, t $p=\rho=1, u=0,$

$$\begin{split} \frac{\partial p}{\partial r}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{1}{V\overline{r_{2}}} \frac{1}{(1+1/\gamma)V\overline{r_{2}} + \kappa_{2}} + o\left(r_{2}^{\varepsilon-2}\right), \\ \frac{\partial \rho}{\partial r}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{1}{\gamma} \frac{\partial p}{\partial r}\Big|_{r_{2},\ t}, \quad \frac{\partial u}{\partial r}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{1}{V\overline{\gamma}} \frac{\partial p}{\partial r}\Big|_{r_{2},\ t}, \\ \frac{\partial^{2}p}{\partial r^{2}}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{(2+2\kappa_{2}+3/\gamma+1/\gamma^{2})\,r_{2}+\kappa_{1}\,(3+2/\gamma)\,V\overline{r_{2}} + \kappa_{1}^{2}}{2r_{2}\,V\overline{r_{2}}\,[(1+1/\gamma)\,V\overline{r_{2}} + \kappa_{1}]^{3}} + o\left(r_{2}^{\varepsilon-3}\right), \\ \frac{\partial^{2}\rho}{\partial r^{2}}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{1}{\gamma} \frac{\partial^{2}\rho}{\partial \rho^{2}}\Big|_{r_{2},\ t}, \quad \frac{\partial^{2}u}{\partial r^{2}}\Big|_{r_{2},\ t} &= \frac{1}{V\overline{\gamma}} \frac{\partial^{2}p}{\partial r^{2}}\Big|_{r_{2},\ t}. \end{split}$$

На скачке получим

$$p(r) = 1 + \frac{c_0}{r^{s_{14}}} - \frac{1}{2} \frac{\varkappa_1}{1 + 1/\gamma} c_0 \frac{1}{r^{s_{14}}} + o(r^{\varepsilon - s_{12}}),$$

$$\rho(r) = 1 + \frac{c_0}{\gamma r^{s_{14}}} - \frac{1}{2\gamma} \frac{\varkappa_1}{1 + 1/\gamma} \frac{c_0}{r^{s_{14}}} + o(r^{\varepsilon - s_{12}}),$$

$$u(r) = \frac{c_0}{V \bar{\gamma} r^{s_{14}}} - \frac{1}{2V \bar{\gamma}} \frac{\varkappa_1}{1 + 1/\gamma} \frac{c_0}{r^{s_{14}}} + o(r^{\varepsilon - s_{12}}).$$

 c_0 определяется из начальных условий: при $r=r_1$ (на скачке) в момент $t=t_0$ известно $p\left(r_1\right)$ (рис. $1,\ t=t_0$), тогда

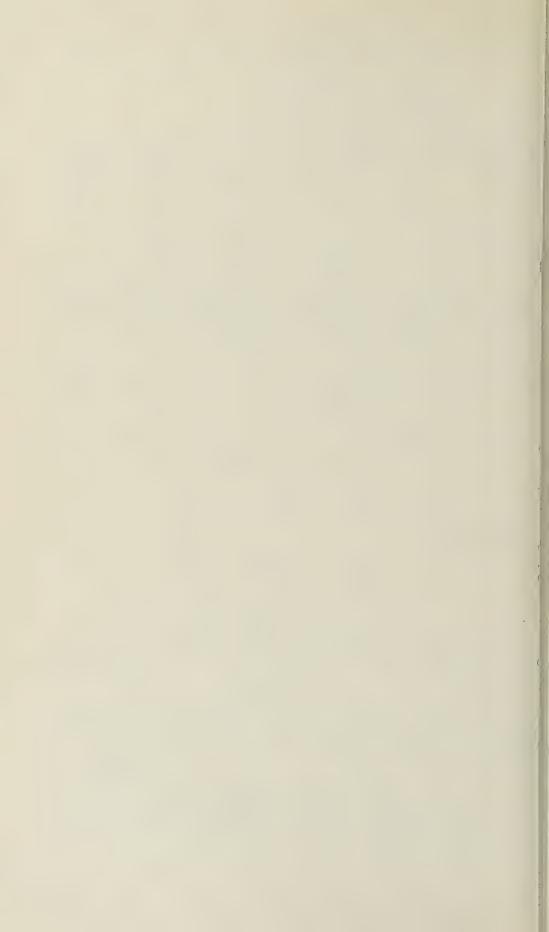
$$c_0 = r_1^{*|_4} \frac{p(r_1) - 1}{1 - \frac{1}{1 + 1/\gamma} \frac{\varkappa_1}{2\sqrt{r_1}}}.$$

Обращает на себя внимание то, что в цилиндрической задаче о затухании ударной волны за линейными приближениями сразу следуют третьи приближения, члены \circ in r/r выпадают.

Поступило 8 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

 1 Л. Д. Ландау, Прикл. матем. и мех., 9, в. 4 (1945). 2 Л. И. Седов, Методы теории подобия и размерности в механике, М., 1954. 3 Ю. Л. Якимов, Прикл. матем. и мех., 19, в. 6 (1955).



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Г. МЕЛАМЕД

О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ СТЕФАНА СВЕДЕНИЕМ К СИСТЕМЕ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 IV 1957)

Задача Стефана формулируется как задача о сопряжении двух температурных полей (1) и (2) при наличии особого граничного условия (3) на движущейся границе раздела:

$$\frac{\partial u_1(x, t)}{\partial t} = a_1^2 \frac{\partial^2 u_1(x, t)}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \xi(t); \tag{1}$$

$$\frac{\partial u_2(x, t)}{\partial t} = a_2^2 \frac{\partial^2 u_2(x, t)}{\partial x^2}, \quad \xi(t) < x < l; \tag{2}$$

$$\alpha_1 \frac{\partial ul}{\partial x}\Big|_{x=\xi} - \alpha_2 \frac{\partial u_2}{\partial x}\Big|_{x=\xi} = \frac{d\xi}{dt};$$
 (3)

$$\begin{array}{l} u_1\left(0,\,t\right) = \Phi_1\left(t\right); \;\; u_2\left(0,\,t\right) = \Phi_2\left(t\right); \;\; u_1\left[\xi\left(t\right),\,t\right] = u_2\left[\xi\left(t\right),\,t\right] = T_0 = 0; \\ u_1\left(x,\,0\right) = \varphi_1\left(x\right)\left(0 < x < \xi_0\right); \;\;\; u_2\left(x,\,0\right) = \varphi_2\left(x\right)\left(\xi_0 < x < l\right); \;\;\; \xi_0 \neq 0. \end{array}$$

Основная трудность решения задачи Стефана заключается в том, что в силу условия (3) она относится к классу нелинейных задач.

Наряду с многочисленными методами, использующими упрощения задачи ($^{1^{-4}}$, 8), предложен метод, ведущий к получению точного решения ($^{5^{-7}}$). Однако автор не пытается довести его до числа.

§ 1. Сведение задачи Стефана к бесконечной системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Для удобства доказательства будем рассматривать одну зону $(0 < x < \xi)$, учитывая влияние другой в условии (3) временно через некоторую ограниченную функцию q=q(t). Предполагаем, что $\varphi(x)$ и $\Phi(t)$ имеют непрерывные первые производные и $\varphi(0)=\Phi(0); \; \varphi''(x)$ интегрируема. Пусть

$$u(x, t) = V(x, t) + \Phi(t) \frac{\xi - x}{\xi}; \quad V(0, t) = V(l, t) = 0.$$
 (4)

Предположим (ниже это будет доказано), что $V\left(x,\,t \right)$ может быть разложено в ряд Фурье на отрезке $(0, \xi)$ при фиксированном t:

$$V(x, t) = \frac{2}{\xi} \sum_{i=1}^{\infty} A_i(t) \sin \frac{i\pi x}{\xi}.$$
 (5)

Составим для A_k и ξ бесконечную систему дифференциальных уравнений (умножив (1) на $\sin(i\pi x/\xi)$ и интегрируя в пределах от 0 до ξ)

$$A'_{k} = -\frac{a^{2}k^{2}\pi^{2}}{\xi^{2}} A_{k} - k\xi' \left[\frac{2}{\xi} \sum_{i=1}^{\infty} A_{i}W_{ik} - \frac{\Phi(t)(-1)^{k}}{k^{2}\pi} \right] - \frac{\Phi'(t)\xi}{k\pi}, \tag{6}$$

$$\xi' = \frac{2\alpha\pi}{\xi^2} \sum_{i=1}^{\infty} iA_i (-1)^i - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi} - q, \tag{7}$$

где
$$W_{ik}=(-1)^{i+k+1}\;rac{i}{i^2-k^2},\;i\neq k;\;W_{ik}=-rac{1}{4k};\;i=k.$$

Докажем, что решение системы (6) и (7) получается предельных переходом при $n \to \infty$ из решения системы, состоящей из n+1 уравнени.

$$A_{k}^{(n)'} = -\frac{a^{2}k^{2}\pi^{2}}{\xi^{(n)^{2}}} A_{k}^{(n)} - k\xi^{(n)'} \left[\frac{2}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} A_{i}W_{ik} - \frac{\Phi(t)(-1)^{k}}{k^{2}\pi} \right] - \frac{\Phi'(t)\xi^{(n)}}{k\pi}; \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)'}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{2\alpha\pi}{\xi^{(n)}} \sum_{i=1}^{n} iA_{i}^{(n)}(-1)^{i} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - q. \qquad (\xi^{(n)'}) = \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} + \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)}} - \frac{\alpha\Phi(t)}{\xi^{(n)$$

Существование решения системы (8), (9) вытекает из ограниченносто частных производных от правых частей по всем неизвестным функциям и

§ 2. Оценка решения (8) и (9). Сделав в (8) замену $A_k^{(n)} = \frac{1}{k^3} C_k$ решая его как дифференциальное уравнение 1-го порядка, получим*

$$|C_k| \le M + \frac{\max|r_k|}{\min p_k} (1 - e^{-\min p_k \cdot t}),$$
 (10)

$$\text{где} \quad p_{h} = \frac{a^{2}k^{2}\pi^{2}}{\xi^{(n)^{2}}}\;; \quad r_{h} = k^{4}\xi^{(n)'}\left[\frac{2}{\xi^{(n)}}\sum_{i=1}^{n}\frac{C_{i}W_{ih}}{i^{3}} - \frac{\Phi\left(t\right)\left(-1\right)^{k}}{k^{2}\pi}\right] - \frac{\Phi'\left(t\right)\xi^{(n)}}{\pi}k^{2}.$$

Возьмем некоторое натуральное число m^{**} и введем обозначения.

$$\max_{h \leqslant m} |C_h| = N; \max_{h > m} |C_h| = F; \max_{h \leqslant m} \left| \xi^{(n)} + \frac{1}{\xi^{(n)}} \right| = G > 1^{***}.$$

Все встречающиеся в неравенствах постоянные, их комбинации, также ограниченные выражения будем обозначать одной и той ж буквой M. Оцениваем суммы в (10) (для $1 \le i \le m$ и $m+1 \le i \le n$):

$$N \leqslant MG^{6} \left(N + \frac{F}{m} + 1\right)^{2} m^{4} t; \quad \frac{F}{m} \leqslant MG^{6} \left(N + \frac{F}{m} + 1\right)^{2} \frac{1}{m},$$

$$\xi^{(n)} + \frac{1}{\xi^{(n)}} \leqslant \frac{1}{V - M(N + F/m + 1)t + C}.$$

Таким образом, можно получить: $z \leqslant K + \beta \frac{z^2}{(1-\omega z)^2}$, где $z=N+\frac{F}{m}+1$; $K=M+\frac{M}{m}+1$; $\beta=M\left(m^4t+\frac{1}{m}\right)$; $\omega=Mt$. Взяв достаточно большое m и достаточно малое t, можно добиться того, чтобы β и ω были достаточно малы. Отсюда следует, что для любого $\epsilon>0$, найдется отрезон времени T такой, что при $0\leqslant t\leqslant T$ $z\leqslant K+\epsilon$, т. е. $N\leqslant M$, $F\leqslant M$ В дальнейшем t будет рассматриваться только в этом интервале. Из этой оценки следует что M не зависит от n. Таким образом, $G\leqslant M$.

§ 3. Предельный переход к бесконечной системе дифференциальных уравнений. Рассмотрим систему (8), (9) и аналогичную систему, полученную заменой n на n+p (p—любое натуральное число). Вводим обозначения $C_k^{(n+p)} = \widetilde{C}_k$; $\xi^{(n+p)} = \widetilde{\xi}$; $\widetilde{C}_k - C_k = \Delta C_k$; $\widetilde{\xi}_k - \xi_k^{(n)} = \Delta \xi$ ($k \leqslant n$). Используя для ΔC_k формулу (10), интегрируя уравнение для $\Delta \xi$ и принимая, что при $k \leqslant m$ $\max |\Delta C_k| \leqslant H$; при

^{*} Под min p подразумевается наименьшее значение p (s) при $0 \leqslant s \leqslant t$. Все остальные фигурирующие экстремумы рассматриваются также для указанного отрезка времени. ** Введение m обусловлено тем, что в процессе доказательства не удается единым образом оценивать все C_k . Однако окончательная оценка объединяется для всех C_k .

^{***} Степенями $\xi^{(n)} + 1/\xi^{(n)}$ можно мажорировать как положительные, так и отри-

>m $\max |\Delta C_k| = L$, можно получить $H + \frac{L}{m} \leqslant \gamma \Big(H + \frac{L}{m} \Big) + \frac{\gamma}{n}$, где $t = M \left(t e^{Mt} + 1 \right) \Big(\frac{1}{m} + m^2 t \Big)$. Взяв достаточно большое m и достаточно галое t, можно добиться того, что $\gamma < 1$. Таким образом, $H + \frac{L}{m} \leqslant \frac{M}{n}$.

Переходя в уравнениях (8) и (9) к пределу при $n \to \infty$, можно убенться, что последовательности $A_k^{(n)'}$ и $\xi^{(n)'}$ сходятся равномерно. Таким бразом, получено решение системы (6) и (7). Из оценок $A_k^{(n)}$ и $\xi^{(n)}$ слеует, что V(x, t), выражаемое формулой (5), непрерывно по x и t и имеет епрерывную производную по x. Поэтому полученное u(x, t) удовлеворяет условию на границе раздела фаз (3). Чтобы установить (1), адо доказать существование и непрерывность $\partial u/\partial t$ и $\partial^2 u/\partial x^2$ (или $\partial V/\partial t$ $\partial^2 V/\partial x^2$) на отрезке $(0, \xi)$.

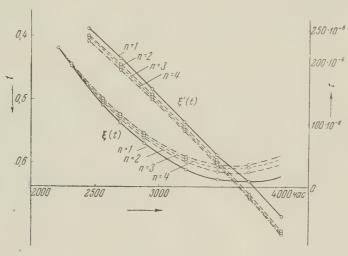


Рис. 1

Запишем (6) в виде $C_k' = -pk^2D_k - k^2\left[R_1\left(-1\right)^k - R_2\right] + R_3$, где $p\left(t\right)$, $R_1\left(t\right)$ и $R_2(t)$ не зависят от k, $|R_3\left(t\right)| \leqslant Mk \ln k$. Сделаем замену $C_k = D_k - \frac{R_1\left(-1\right)^k - R_2}{p}$. Интегрируя, получим $|D_k| \leqslant S\left(t\right) \frac{\ln k}{k}$; $|D_k|' \leqslant Mk \ln k$, $S\left(t\right)$ не зависит от k. Подставляя C_k в (5) и в (4), и учитывая оценки D_k и D_k' , получим, что $u\left(x,t\right)$ непрерывно дифференцируема дважды по x и один раз по t.

§ 4. Единственность решения. Допустим, что существует второе решение u(x,t) уравнения (1), удовлетворяющее тем же краевым условиям и имеющее непрерывные вторую производную по x и прервую производную по t. Произведем над ним те же преобразования, что и над u(x,t) в предыдущих параграфах. Из непрерывности $u''_x(x,t)$ следует, что $A_k \leqslant M/k^3$ и $C_k \leqslant M$. Как и раньше, $\overline{\xi} + \frac{1}{\overline{\xi}} \leqslant M$. Обозначим $\overline{C}_k - C_k$ через δC_k , $\overline{\xi} - \xi$ через $\delta \xi$. Так как C_i и C_i , а следовательно, и δC_i ограничены, у δC_i существует верхняя грань. Принимая, что при $k \leqslant m$ | $\sup |\delta C_k| \leqslant \overline{H}$, при k > m | $\sup \delta C_k | \leqslant \overline{L}$, используя для δC_k (10) и интегрируя уравнения для δC_k , получим, $\overline{H} + \frac{\overline{L}}{m} \leqslant \gamma \left(\overline{H} + \frac{\overline{L}}{m}\right)$, где $\gamma \leqslant 1$. Отсюда $\delta C_k \equiv 0$, а также $\delta \xi \equiv 0$.

 \S 5. Окончательная система дифференциальных уранений. Рассматривая совместно обе зоны $\left(u_2\left(x,\,t\right)=\Phi_2\left(t\right)rac{x-\xi}{l-\xi}
ight)$



$$+\frac{2}{l-\xi}\sum_{l=1}^{\infty}B_{l}(t)\sin\frac{i\pi(x-\xi)}{l-\xi}, \quad \xi < x < l),$$

получаем полную систему дифференциальну уравнений

$$A_{k}^{'} = -\frac{a_{1}^{2}k^{2}}{\eta^{2}} A_{k} - k\gamma_{l}^{'} \left[\frac{2}{\eta} \sum_{i=1}^{n} A_{i} W_{ik} - \frac{\Phi_{1}(t)(-1)^{k}}{k^{2}} \right] - \frac{\Phi'(t)\eta}{k};$$

$$B_{h}^{'} = -\frac{a_{2}^{2}k^{2}}{(L-\eta)^{2}} B_{k} - k\gamma_{l}^{'} \left[\frac{2}{L-\eta} \sum_{i=1}^{\infty} B_{i} U_{ik} - \frac{\Phi_{2}(t)}{k^{2}} \right] + \frac{\Phi'_{2}(t)(L-\eta)}{k} (-1)^{k};$$

$$\gamma_{l}^{'} = \beta_{1} \left[\frac{2}{\eta} \sum_{i=1}^{\infty} i A_{i} (-1)^{i} - \Phi_{1}(t) \right] \frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta} \left[\frac{2}{L-\eta} \sum_{i=1}^{n} i B_{i} + \Phi_{2}(t) \right] \frac{1}{L-\eta},$$

$$\text{ГДЕ } \beta_{1} = \frac{a_{1}}{\pi^{2}}; \ \beta_{2} = \frac{a_{2}}{\pi^{2}}; \ \eta = \frac{\xi}{\pi}; \ L = \frac{1}{\pi};$$

$$U_{lk} = \frac{i}{l^{2} - k^{2}}, \ i \neq k; \ U_{kk} = \frac{1}{4k}.$$

Результаты решения системы при n=1,2,3,4 в случае, когда $u_1(0,t)=-3-7.5\sin\frac{2\pi}{T}t,\ u_2(l,t)=u_2(19,4;t)=-3,\ \xi_0=0.41$ м, T=8760 чг $\alpha_1=0.29\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_2=0.45\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_1^2=2.14\cdot 10^{-3}$ м²/час град; $\alpha_2^2=0.45\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_1^2=2.14\cdot 10^{-3}$ м²/час град; $\alpha_2^2=0.45\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_1^2=2.14\cdot 10^{-3}$ м²/час град; $\alpha_2^2=0.45\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_2^2=0.45\cdot 10^{-4}$ м²/час град; $\alpha_1^2=0.14\cdot 10^{-3}$ м²/час град; $\alpha_2^2=0.45\cdot 10^{-4}$
 $\alpha_2^2 = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{час}$, представлены на рис. 1 и 2.

Из графиков следует, что, начиная с n=2, сходимость последовател ности приближенных решений практически достаточно быстрая. Дя практических расчетов можно ограничиться случаем n=2. Этот случ довольно легко может быть просчитан на машинах ручного счета.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Lame, Clapeyron, Stefan, Ann. de Chim. et de Phys. (1831). ² Sfan, Monatsschr. f. Mathem. u. Phys. (1890). ³ Л. С. Лейбензон, Руководство нефтепромысловой механике, 1931. ⁴ Л. С. Лейбензон, Изв. АН СССР, сер. гео и геофиз., № 6 (1939). ⁵ Л. И. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 1 (1947). ⁶ Л. И. Рубинштейн, ДАН, 58, № 2 (1947). ⁷ Л. Й. Рубиштейн, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 11, № 6 (1947). ⁸ А. Н. Тихоно А. А. Самарский, Уравнения математической физики, 1947.

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, О. Е. КРАФТ и Б. К. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ **β**⁺-РАСПАДА В Но¹⁶⁰

С помощью β -спектрометра с трехкратной фокусировкой пучка (1) ами была исследована холмиевая фракция, которая выделялась из тантарвой мишени, облученной протонами с энергией 660 Мэв. Активность вносилась тонким слоем на целлофановую подкладку толщиной 17 р. ри измерении электронного спектра холмия нами были обнаружены конгреионные линии, принадлежащие переходам с энергиями: 197 ± 5 ; 37 ± 10 ; 545 ± 20 ; 652 ± 20 ; 730 ± 20 ; 874 ± 25 ; 974 ± 25 и 1315 ± 30 кэв. Период полураспада для этих линий лежит в пределах от 4,5 о 6 час.

Изучение холмиевой и эрбиевой фракций в нашей лаборатории с пощью линзовых спектрометров (2) и спектрометра $\pi \sqrt{2}$ (3) с помощью цинтилляционной методики в лаборатории Радиевого института АН СССР(4), также в работах (5 , 6) показало, что конверсионные электроны, соотетствующие переходам с энергиями: 196; 298; 539; 648; 730; 876; 967 кэв, ринадлежат изотопу 160 , имеющему период полураспада 5,3 часа.

Таким образом, можно считать, что конверсионный спектр нашего врепарата целиком обусловлен Ho^{160} (за исключением линии ch y = 1315 кэв, которая до сих пор никем не была обнаружена).

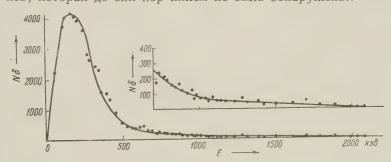


Рис. 1. Позитронный спектр Но160

До настоящего времени в литературе не было никаких указаний относительно позитронов в составе излучения $\mathrm{Ho^{160}}$. Между тем изучение позитронного спектра этого изотопа могло дать сведения о разности масс $\mathrm{Ho^{160}}$ и $\mathrm{Dy^{160}}$.

Мы измерили позитронный спектр Ho¹⁶⁰. Измерения показали, что спектр представляет собой сложную кривую (рис. 1). Предположив, что этот спектр является следствием β⁺ - распада, мы построили для него

график Кюри, изображенный на рис. 2.

На графике ясно видно наличие четырех компонент β^+ -спектра. Граничные энергии компонент составляют: 1900 ± 100 ; 970 ± 30 ; 570 ± 20 и 300 ± 50 кэв, а относительные интенсивности 0.14:0.26:1:0.47. Что касается последней мягкой компоненты спектра, то мы не можем с уверенностью утверждать ее самостоятельное существование, так как в этой области энергий велики поправки на рассеяние в приборе.

Для определения периода полураспада всех компонент спектра следили в течение 30 час. за изменением скорости счета при соответству

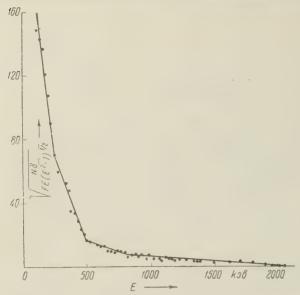


Рис. 2. График Кюриβ+-спектра Но160

щих энергиях позитров и установили, что пери полураспада одинаков д всех компонент спектрат составляет 5.6 ± 0.7 ча

При анализе полученых результатов возника

два вопроса:

1. К какому изото холмия относится позъронное излучение?

2. Каково происхождине этих позитронов — я ляются ли они дейсты тельно следствием β⁺-ра пада или это позитроп парной конверсии соотва ствующих переходов?

При рассмотрении певого вопроса следует с метить, что значение г риода полураспада позиронного спектра говорит пользу предположения

том, что этот спектр принадлежит Ho^{160} . Однако не исключена во можность того, что позитронный спектр обязан своим происхождени какому-то неизвестному Ho^x , имеющему период, близкий к 5 час. Ес. этот Ho^x является небольшой примесью к Ho, 160 то его конверсионный спект может быть не виден на фоне интенсивного конверсионного спектра Ho^1 , Для решения вопроса о том, какому A принадлежит позитронный спект мы поставили два дополнительных опыта.

Из литературы известно, что $\mathrm{Ho^{160}}$ получается при электронном з хвате в $\mathrm{Er^{160}}$, имеющем период полураспада около 30 час. Первый кон, рольный источник мы получили выделением холмия из эрбиевой фракцичерез 45 час. после ее получения. При измерениях этого источника былолучены те же результаты, что и раньше,— тот же конверсионный спект тот же период полураспада, те же компоненты позитронного спектра. Мал того, отношение площади суммарного позитронного спектра к площад конверсионной линии с $h_V = 730$ кэв, несомненно принадлежащей $\mathrm{Ho^{16}}$ также оказалось одинаковым. Это отношение $S_{\beta^{-}}/S_{\mathrm{e}_{730}}$ составляет 1,6 - 0 для обоих источников.

Отсюда следует:

1) так как β^+ -спектр с периодом полураспада 5,6 часа наблюдало в источнике, выделенном из Er через 45 час., то предполагаемый Ho получается, так же как и Ho^{160} , из Er^x ;

 $^{(2)}$ тот факт, что отношение $S_{eta^+}/S_{rac{e_{730}}{2}}$ оказалось одинаковым дл

обоих источников, указывает на удивительную близость периодов и только Ho^{160} и Ho^x , но также Er^{160} и Er^x .

Во втором дополнительном опыте была использована эрбиевая франция, которая после выделения лежала 110 час. Мы получили с ней те ж результаты. Отношение $S_{\mathfrak{g}^+}/S_-$ в этом случае оказалось равным $1,7\pm0,5$

что в пределах погрешности вполне совпадает с предыдущими измерениями. Между тем, если бы в эрбиевой фракции кроме $\mathrm{Er^{160}}$ присутствовал еще и $\mathrm{Er^{x}}$ с периодом, отличающимся от периода $\mathrm{Er^{160}}$ лишь н

часа, то за 110 час. эта разница в периодах привела бы к тому, что ношение $S_{\mathfrak{g}^+}/S_{-}$ изменилось бы на 35%. Из проделанных опытов

жно сделать вывод, что позитронное излучение принадлежит холмию массовым числом 160.

Если предположить, что найденные нами позитроны возникают в регльтате парной конверсии, то соответствующие переходы должны быть остаточно интенсивными, и мы должны были бы наблюдать жесткие онверсионные линии. Мы заметили в области от 1 до 2,5 Мэв только дну слабую линию 1315 кэв. Основная масса позитронов ($\sim 50\,\%$) имеет раницу около 550 кэв. Даже при мультипольности E 1 соответствующая онверсионная линия или линии должны иметь суммарную интенсивность 100 раз большую, чем наблюденная у линии 1315. Аналогичным образом можно доказать, что более жесткие позитроны также не являются педствием образования пар. Поэтому можно считать, что основная часса позитронов принадлежит β^+ -распаду Ho^{160} . Полагая, что жесткая асть позитронов принадлежит непрерывному β^+ -спектру, мы приходим выводу, что разность масс Ho^{160} — Dy^{160} не меньше 2920 ± 100 кэв.

Для определения интенсивности позитронных спектров (числа позиронов на один распад) можно использовать измеренное нами отношение $e_{726}^+/S_{-8730}^- = 1.6 \pm 0.2$. Используя отношение $e_{726}^-/e_{60}^- = 0.0029$, измеренное

ригорьевым и др. (3), мы находим $\beta^+/e_{60}^- = 0.46\%$.

Так как переход с энергией 60 кэв является изомерным, то он сильно онвертирован, и число e_{60}^- практически совпадает с числом распадов

возможными, но неустановленными β -прочессами с 5-часового уровня Ho^{160} пренеррегаем). Отсюда вытекают интенсивности в значения $\log \tau f$ для компонент β^+ -спектра

табл. 1).

Таким образом, переходы на верхние /ровни являются разрешенными. Может по-казаться удивительным, почему же тогда ак мало позитронов приходится на распад. Это объясняется тем, что при малой энергии распада K-захват является доминирующим. Считая распад на два верхних уровня разрешенным, мы можем по таблицам Цвейфеля(7) приблизительно определить K/β^+ . Получающиеся значения ~ 6000 и 450 очень велики,

Таблица 1

Граничная энергия	Процент распадов по β+- ветви	log tf
E_1 = 300 кэв E_2 = 570 » E_3 = 970 » E_4 =1900 »	0,11 0,25 0,06 0,04	4,9 5,9 7,6 9,2

и, хотя точность их невелика, можно утверждать, что значительная доля всех превращений $\mathrm{Ho^{160}}$ происходит путем K-захвата на эти два верхних уровня. Интенсивность K-захвата на нижние уровни невелика. Рассчитать ее точно трудно, но отношение K/β^+ не сильно зависит от запрещения; поэтому можно и для этих компонент сосчитать интенсивность по Цвейфелю. Соответствующие значения — 1,7 и 0,12% распадов.

Авторы выражают благодарность Н. Поповой, принимавшей участие

в работе.

Ленинградский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 22 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. С. Джелепов, О. Е. Крафт, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 3, 318 (1956). ² Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский, И. М. Рогачев, П. А. Тишкин, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, № 7, 962 (1957). ³ Е. П. Григорьев, Б. С. Джелепови др., ДАН, 117, № 1 (1957). ⁴ Г. М. Городинский, А. Н. Мурин и др., ДАН, 112, № 3, 405 (1957). ⁵ W. Nervik, G. Seaborg, Phys. Rev., 97, 1092 (1955). ⁶ J. Mihelich, B. Hermatz, T. Handley, J. Pinajera, Bull. Am. Phys. Soc., 1, № 7, 330 (1956). ⁷ P. Zweifel, Phys. Rev., 96, 1572 (1954).

ФИЗИК

Е. Е. НИКИТИН

ОБ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ БОЛЬЦМАНОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ РАСПАДЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 12 IV 1957)

Скорость распада двухатомных молекул в реакции $AB \to A + B$ правойных столкновениях определяется вероятностью перехода молекул. AB из связанного колебательного состояния в область состояний с непрорывным спектром и функцией распределения по колебательной энерги В том случае, когда вероятность перехода в дискретном спектре мены вероятности диссоциации с верхних уровней в континуум, следует ожидаю отклонения распределения от больцмановского. Для выяснения влияни нарушения больцмановского распределения на скорость распада сделає, следующие упрощающие предположения.

Предположим, что двухатомные молекулы AB, способные распадатьст помещены в тепловую ванну, состоящую из молекул C, и что концентрущия молекул AB значительно меньше концентрации молекул C. Тогу столкновениями AB между собою можно пренебречь. Вследствие соудурений AB и C молекулы AB начнут распадаться, но, благодаря малой концентрации AB, равновесное распределение C будет сохраняться с большения в тепловующей в тепловую

точностью.

Предположим далее, что вероятность неупругого столкновения AB и с переходом молекулы AB из квантового состояния n в состояние n' пропорциональна квадрату матричного элемента колебательной координат молекулы AB для соответствующего перехода. Это справедливо в то случае, когда амплитуда колебаний AB меньше радиуса действия мехимолекулярных сил $(^1)$, а также тогда, когда амплитуда колебаний мал по сравнению с $(\Delta k)^{-1}$, где Δk обозначает изменение волнового векторатотносительного движения AB и C при неупругом столкновении $(^2)$.

В качестве модели двухатомной молекулы рассмотрим квантовую ст стему, имеющую n_0+1 дискретных, приблизительно равноотстоящи уровней отрицательной энергии и непрерывной спектр положительно энергии. Волновые функции дискретного спектра соответствующей потег циальной ямы, строго говоря, отличны от волновых функций гармоні ческого осциллятора. Однако вероятности переходов с достаточной степень точности можно считать такими же, как и для гармонического осцилл: тора. Это следует из того, что даже для осциллятора Морзе с больше ангармоничностью матричные элементы для переходов между соседним уровнями мало отличаются от соответствующих матричных элементов газ менического осциллятора, а матричные элементы для переходов межд несоседними уровнями значительно меньше, чем для переходов на соседни уровень (3). Что касается переходов из дискретного в непрерывный спект; то для потенциала Морзе расчет показывает, что матричный элемент коог динаты сильно уменьшается с увеличением энергии перехода; поэтом можно считать, что переход в непрерывный спектр происходит тольк с верхнего уровня. Таким образом, релаксация и распад системы осцилля торов, помещенных в тепловой резервуар, характеризуется вероятностям рехода на соседний уровень $P_{n,n+1} = P_{01} \ (n+1) \ (^1)$ при каждом столквении и вероятностью диссоциации с последнего уровня P_{∞} .

Если через $x_n(t)$ обозначить функцию распределения, т. е. вероятность йти молекулу AB на n-м уровне, то зависимость x_n от времени определется следующей системой уравнений, в которой учтено, что вероятности тивации и дезактивации связаны соотношением $P_{n,n+1}/P_{n+1,n} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \equiv \alpha$:

$$dx_{n}/dt = ZP_{10} \{\alpha nx_{n-1} - [n + (n+1)\alpha] x_{n} + (n+1)x_{n+1}\},$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, n_{0} - 1,$$

$$dx_{n_{0}}/dt = ZP_{10} \{\alpha n_{0}x_{n_{0}-1} - n_{0}x_{n_{0}}\} - ZP_{\infty}x_{n_{0}}.$$
(1)

цесь Z обозначает число столкновений молекул AB и C в одну секунду ви условии, что $N_{\rm C}=1$ см $^{-3}$. При $n_0\to\infty$ эта система превращается систему уравнений для гармонического осциллятора, которая рассмат-

ивалась в работе (4).

Решение системы (1) будем искать в виде суперпозиции членов $=l_n(\mu)\exp(ZP_{10}\mu t)$. Тогда коэффициенты μ определяются как собственные начения матрицы системы (1). Обозначим через $\mu^{(0)}$, $\mu^{(1)}$, $\mu^{(2)}$,... и собственные значения в порядке их возрастания по абсолютной эличине. Они определяют скорости релаксационного процесса и иссоциации. Константа скорости распада определяется равенством

$$k = -\left(\frac{d}{dt} \sum_{n=0}^{n_o} x_n(t)\right) / \sum_{n=0}^{n_o} x_n(t)$$
 (2)

, вообще говоря, зависит от времени, но при $t\gg |ZP_{10}\mu^{(1)}|^{-1}=t_0$ стренится к постоянному пределу

$$k = -ZP_{10}\mu^{(0)}. (3)$$

Собственные значения и собственные векторы матрицы \hat{B} системы гравнений (1) можно найти, воспользовавшись теорией вырожденных реулярных возмущений И. М. Лифшица (5). При этом необходимы небольше видоизменения, связанные с тем, что матрица нулевого приближения B^0 не является эрмитовой. В качестве B^0 мы выберем матрицу истемы уравнений (1) при $n \to \infty$. Ее собственные значения и собственные векторы даются формулами (4)

$$\mu_0^{(m)} = (\alpha - 1) m, \quad m = 0, 1, 2, ...;$$

$$l_k^0(\mu_0^{(m)}) = \alpha^{m/2} \sqrt{1 - \alpha} F(-k, m + 1, 1, 1 - \alpha);$$
(4)

 $F(a,\,b,\,c,\,z)$ обозначает гипергеометрическую функцию. Векторы $l_k^0\,(\mu_0)$ ортонормированы с весом α^{-k} , т. е.

$$\sum_{n=0}^{\infty} l_n^0(\mu_0) \alpha^{-n} l_n^0(\mu_0') = \delta_{\mu_0 \mu_0'} \cdot$$
 (5)

Матрица возмущения $\hat{\Lambda} = \hat{B} - \hat{B}^0$ должна устранять переходы между уровнями n_0 и n_0+1 и вводить вероятность диссоциации P_∞ с уровня n_0 . Ее отличные от нуля элементы таковы:

$$\begin{split} &\Lambda_{n,n_0} = -P_{\infty}/P_{10} + \alpha \, (n_0+1), \quad \Lambda_{n_0,\,n_0+1} = -(n_0+1), \\ &\Lambda_{n_0+1,\,n_0} = -\alpha \, (n_0+1), \quad \Lambda_{n_0+1,\,n_0+1} = (n_0+1). \end{split}$$

5 дан, т. 116, № 4

Для решения системы уравнений

$$\sum_{k} (B_{ik} - \mu \delta_{ik}) l_k(\mu) \equiv \sum_{k} (B_{ik}^0 - \mu \delta_{ik} + \Lambda_{ik}) l_k(\mu) = 0$$

матрицу $(\hat{B}^0 - \mu \hat{E})$ нужно привести к диагональному виду; тогда рамерность детерминанта системы (6), из которого находятся собствен значения μ , понизится до ранга матрицы $\hat{\Lambda}$. Следуя (5), найдем

$$(\hat{B}^0 - \mu \hat{E})_{ik}^{-1} = \sum_{\mu_0} \frac{l_i^0 \left(\mu_0\right) \; l_k^0 \left(\mu_0\right)}{\mu_0 - \mu} \; \alpha^{-k} \equiv T_{ik} \alpha^{-k}.$$

Суммирование здесь происходит по всем невозмущенным собствення значениям μ_0 . Умножая (6) слева на $(\hat{B}-\mu\hat{E})^{-1}$, получим систему урнений

$$\sum_{k} \left(\delta_{ik} + \sum_{j} T_{ij} \alpha^{-j} \Lambda_{jk} \right) l_{k}(\mu) = 0,$$

в которой элементы T_{ij} зависят от μ . Предполагая, что $\mu^{(0)} \ll \mu_0^{(1)}$ используя выражение для $F(-n,m+1,1,1-\alpha)$ в виде сумо $\alpha^n \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(1-1/\alpha\right)^{\nu} {n \choose \nu} {m \choose \nu}$, можно вычислить $T_{ij}(\mu^{(0)})$:

$$T_{ij}(\mu^{(0)}) = \alpha^{i} \left[\alpha^{j} \lambda^{(0)} - \frac{1}{(j+1)(1-\alpha)} \right], \quad j \leqslant i; \qquad T_{ji}(\mu^{(0)}) = T_{ij}(\mu^{(0)}), \quad i \leqslant j.$$

Здесь произведена замена $\lambda^{(0)} = (\alpha - 1)/\mu^{(0)}$ и предполагается, что $i,j \gg 1$ Величина $\mu^{(0)}$ находится из условия равенства нулю детерминанта сисмы уравнений (8), который приводится к виду:

$$\begin{vmatrix} 1 + \frac{P_{\infty}}{P_{10}(1-\alpha)(n_0+1)} - \frac{P_{\infty}}{P_{10}} \alpha^{n_0} \lambda^{(0)} & 0 \\ \alpha \left[1 + \frac{P_{\infty}}{P_{10}(1-\alpha)(n_0+1)} - \frac{P_{\infty}}{P_{10}} \alpha^{n_0} \lambda^{(0)} \right] + \frac{\alpha}{1-\alpha} \Omega \left(\frac{1}{n_0^2} \right) & \frac{1}{1-\alpha} \Omega \left(\frac{1}{n_0^2} \right) \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда, учитывая (3), найдем

$$k = ZP_{10} (1 - \alpha) \frac{P_{\infty} \alpha^{n_0}}{P_{10} + P_{\infty} / (1 - \alpha) (n_0 + 1)}.$$
 (

Решая теперь систему (8), найдем функцию распределения $x_n(t)$ п $t\gg t_0$:

$$x_n(t) = A\alpha^n \left\{ 1 - \alpha^{n_0 - n} \left(\frac{n_0 + 1}{n + 1} \right) \frac{P_{\infty}}{P_{\infty} + P_{10} \left(1 - \alpha \right) \left(n_0 + 1 \right)} \right\} \exp(-kt).$$
 (

Коэффициент нормировки A должен быть определен из начально распределения. Физически он представляет долю первоначального чис N_0 молекул, которые не распались за время $t\approx t_0$. Оценка показывающто если молекулы AB первоначально находились при более низкой те пературе, то число ΔN распавшихся за $t\approx t_0$ молекул удовлетворя неравенству $\Delta N/N_0 \ll k/ZP_{10}$ (1 — α). Если же в начальный моме все молекулы находились на уровне с энергией E, то $\Delta N/N_0 \ll \exp{[(E-n_0\hbar\omega)/kT]}$.

Из (11) следует, что при малых P_{∞}/P_{10} функция распределения $x_n(t)$ вало отличается от больцмановской функции $x_n=Alpha^n$; при больших .∞ / P₁₀ равновесное распределение нарушается так, что вероятность пайти олекулу АВ на верхнем уровне близка к пулю. Из предэкспоненциалього множителя в (11) можно найти область энергий є, в которой сущетвенно нарушается больцмановское распределение, т. е. величину є, при оторой второе слагаемое в скобках уменьшается в е раз. Полагая $\mathbb{R}_{\infty}/P_{10}\gg (1-lpha)(n_0+1)$ найдем arepsilon=DkT/(D-kT) при $arepsilon\ll D$, причем отсчитывается от границы непрерывного спектра, а D обозначает энерню диссоциации, которая, как это следует из модели, удовлетворяет сравенствам $n_0\hbar\omega \leqslant D \leqslant (n_0+1)\hbar\omega$.

Константу скорости распада k в (10) можно переписать в виде

$$k \stackrel{\cdot}{=} k_0 \frac{p \exp(-D/kT)}{1 + p \frac{\hbar \omega}{D} / \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right)\right]}, \tag{12}$$

де $k_0=ZP_{10}\,(1-\alpha)$ и $p=P_\infty/P_{10}.$ Ранее сделанные предположения $n_0\gg 1,\ t\gg t_0,\ \mu_0^{(0)}\ll\mu_0^{(1)}$ принимают еперь вид $D/\hbar\omega\gg 1$, $(1-\alpha)D/\hbar\omega\exp(-D/kT)\ll 1$. Эти неравенства рактически всегда выполняются. Величина $1/k_0$, согласно (4), является ременем релаксации энергии гармонических осцилляторов, помещенных тепловую ванну.

При малом нарушении равновесного распределения, именно при $\ll (1-\alpha)\,D\,/\,\hbar\omega$, (12) дает $k=ZP_\infty\exp(-D\,/\,kT)$. Константа скорости аспада пропорциональна вероятности перехода с последнего дискретного ровня в непрерывный спектр. Поскольку $P_{\infty} \ll P_{10} (1-\alpha) D / \hbar \omega \lesssim 1$, редэкспоненциальный множитель в этом случае много меньше числа войных столкновений.

Максимального значения k достигает при условии $p=P_{\infty}/P_{10}\gg$ $> (1-\alpha)D/\hbar\omega$, которое обычно выполняется. При этом константа ско-

> $k = k_0 (1 - \alpha) D / \hbar \omega \exp(-D / kT)$ (13)

определяется уже не вероятностью перехода в непрерывный спектр, вероятностью P_{01} . Величина k_0 зависит от температуры, величины пееданного кванта $\hbar\omega$ и радиуса действия межмолекулярных сил. Для разичных молекул при обычных температурах k_0 лежит в пределах $Z \cdot 10^{-2}$ — $-Z\cdot 10^{-10}$. Так как обычно а $\ll 1$, $D/\hbar\omega \approx 10\div 10^2$, то максимальное начение предэкспоненциального множителя в (13) порядка числа двойных толкновений.

Основной недостаток принятой модели — неучет ангармоничности, т. е. остоянство кванта hw. В действительности величина колебательного кванта двухатомных молекул уменьшается с увеличением номера колебательтого уровня. Поскольку k_0 возрастает при уменьшении $\hbar\omega$, это обстоятельтво должно привести к увеличению предэкспоненциального множителя о сравнению с предэкспоненциальным множителем для принятой модели. испериментальные значения предэкспоненциального фактора для реакций $AB+C \rightarrow A+B+C$ часто на два-три порядка превышают число столковений. Выражаю искрениюю благодарность проф. Н. Д. Соколову за бсуждение работы.

Институт химической физики Академии наук СССР

Поступило 9 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Landau, E. Teller, Phys. Zs. Sow., 10, № 1, 34 (1936). ² N. F. Mott, M. Jackson, Proc. Roy. Soc., A137, 703 (1932). ³ H. S. Heaps, G. Herzerg, Zs. Phys., 133, № 1, 48 (1952). ⁴ E. W. Montrall, K. E. Schuler, Chem. Phys., 26, № 2, 237 (1957). ⁵ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 17, № 11, 1017 (1947).

ФИЗИК

Академик АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ и Я. С. ХВАЩЕВСКАЯ

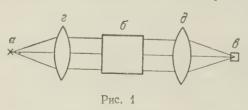
получение спектров поглощения с помощью холодных источников света

Обычная схема установки для исследования спектров поглощения приздена на рис. 1. Здесь α — источник света, δ — кювета с исследуемым иществом, β — приемник падающей радиации. Если все элементы схего находятся при одинаковой температуре, то поток, падающий на приемну со стороны источника, полностью компенсируется потоком, испускаемы самим приемником, и его показания равны нулю. Если температура источника выше температуры приемника, то поток лучистой энергии в положнения в отрицательном направлении (от источника к приемнику) превышает поток энегии в отрицательном направлении и приемник, нагреваясь, дает положненьные отсчеты. Если же в точку α поместить охлажденное тело $T_{\text{ист}}$ $< T_{\text{пр}} = T_{\text{кюв}}$, то энергия, падающая на приемник, будет меньше энегии, испускаемой приемником, вследствие чего он, охлаждаясь, даст отридательные отсчеты. Показания приемника будут зависеть не только и температур источника света и приемника, но и от свойств кюветы и, преживеего, от коэффициента поглощения исследуемого вещества.

Это обстоятельство, замеченное в (1), нетрудно использовать для получно

ния спектров поглощения с помощью холодных источников света.

На рис. 2 приведена запись спектра нитробензола на инфракрасния спектрофотометре ИКС-11 в обычной установке. Толщина кюветы, нахожщейся при комнатной температуре, 0,09 мм. Ширина щели 1,9 мм. Тонко линией проведена нулевая линия. Линия α дает спектр источника положн тельной радиации (нагретая до $+44^{\circ}$ электрическая печь), линия α спектр источника отрицательной радиации. В качестве источника отрица

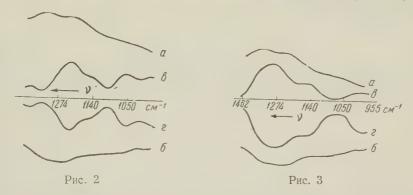


тельной радиации выбран латуный стержень, охлажденнжидким воздухом до —100°. Крыми в и г изображены спектпервого и второго источников паналичии в кювете нитробензом На рис. 3 приведены записи долуола, выполненные в андогичных условиях. Из рис. 2

З видно, что кривые в и г обладают хорошей симметрией относителья нулевой линии; положения полос поглощения совершенно одинаком Этот результат доказывает возможность (а иногда и целесообразнос практического применения источников отрицательного потока радиац. Следует иметь в виду, что форма кривых в и г зависит не только от кофициента поглощения вещества в кювете, но и от температуры печья холодильника, соответственно. При других температурах симметрия к вых была бы нарушена.

Проверка показала, что для отрицательных потоков закон Бугера выполжется. Значения козффициентов поглощения, рассчитанные по записям пектров для положительных и отрицательных потоков радиации, соверменно одинаковы.

Полученные результаты показывают, что при работе в инфракрасной бласти спектра непременно нужно учитывать тепловое испускание приемика, а также кюветы с исследуемым веществом. В некоторых случаях



пучистая энергия будет распространяться от приемника через кювету к источнику света, и тем не менее по записи, полученной на приборе, можно рассчитать спектр поглощения исследуемого объекта.

Показания приемника в самом общем случае пропорциональны разности $E_{\text{пад}}-E_{\text{пр}}$, где $E_{\text{пад}}-$ спектральная интенсивность излучения, падающего на приемник, а $E_{\text{пр}}-$ спектральная интенсивность излучения самого приемника. Величина $E_{\text{пад}}=E_1+E_2$ состоит из двух частей. Первая часть соответствует излучению источника света, вторая— тепловому испусканию

вещества, содержащегося в кювете.

Допустим для простоты, что источником света является черное тело с испускательной способностью $U_{\rm ист}$. Некоторая часть (α) энергии источника света попадает на кювету. Значение α определяется светосилой фокусирующей системы и размерами источника света, кюветы и приемника. Если бы кювета отсутствовала, то вся энергия попадала бы на приемник лучистой энергии. При наличии кюветы спектральная интенсивность потока, падающего на приемник, будет $E_1 = (1-R)\alpha U_{\rm ист}e^{-kl}$, где R— коэффициент отражения от исследуемого вещества, l— толщина его слоя, а k— коэффициент поглощения.

Значение E_2 нетрудно вычислить, исходя из закона Кирхгофа. Спектральная интенсивность потока, испускаемого кюветой, равна (1-R) $A_{\text{кюв}}$ $U_{\text{кюв}} = (1-R)(1-e^{-hl})$ $U_{\text{кюв}}$, где $U_{\text{кюв}}$ — функция Планка при $T=T_{\text{кюв}}$. На приемник попадает лишь часть этого потока $E_2=\beta(1-R)(1-e^{-hl})$ $U_{\text{кюв}}$.

Значение коэффициента в определяется геометрией системы.

Испускательная способность приемника, принимаемого нами за черное тело, равна $U_{\rm пр}$. В направлении кюветы уходит только часть (γ) всей испускаемой энергии, причем спектральная интенсивность потока, возвращающегося обратно, равна $R_{\gamma}U_{\rm пp}$ и, следовательно $E_{\rm пp}=(1-R)_{\gamma}U_{\rm np}$.

Показания приемника равны

$$Y = b (E_{\text{пад}} - E_{\text{пр}}) =$$

$$= b \left[\alpha (1 - R) e^{-kl} U_{\text{HCT}} + \beta (1 - R) (1 - e^{-kl}) U_{\text{Kiob}} - \gamma (1 - R) U_{\text{пр}} \right], \quad (1)$$

где b — множитель пропорциональности. Если в системе имеется полное термодинамическое равновесие, то температуры источника света, кюветы и приемника одинаковы, а потоки энергии между всеми элементами схемы равны нулю. В этом случае Y=0. Полагая в (1) $U_{\text{ист}}=U_{\text{кюв}}=U_{\text{пр}}$

и учитывая, что последнее равенство справедливо при любых значениях *к* получим

 $\alpha = \beta = \gamma$.

Равенство (2) получено нами из общих термодинамических соображний. Его можно было бы получить, кроме того, пользуясь несложным соображениями фотометрии и геометрической оптики. Подставляя (в (1), получим окончательно

$$Y = \alpha b (1 - R) \left[U_{\text{HCT}} e^{-kt} + (1 - e^{-kt}) U_{\text{Kiob}} - U_{\text{np}} \right].$$
 (6)

Формула (3) содержит в себемногие практически важные частные случаи. Ее нужно учитывать, например, при измерении температурной завислумости коэффициента поглощения, а также при измерении температур методом самообращения спектральных линий. Нас интересует здесь наибологиясто встречающийся случай $U_{\rm np} = U_{\rm кюв}$. В этом случае

$$Y = \alpha b (1 - R) (U_{\text{BCT}} - U_{\text{np}}) e^{-kl}.$$
 (1)

В зависимости от температур источника света и приемника значения могут быть и положительными и отрицательными. Независимо от этоп пропускание системы P всегда положительно. Оно равно отношению Y/Y где Y_0 — показания приемника при пустой кювете. Значение Y_0 равно D0 (D1) и, следовательно,

$$P = (1 - R) e^{-kl}.$$
 (5)

Формулы (4) и (5) хорошо согласуются с приведенным экспериментальным материалом и служат основой для использования источников отрицательной радиации при измерении коэффициентов поглощения.

Все описанные эффекты становятся значительными лишь в инфракрас ной области спектра или при очень высоких температурах. В видимой об ласти испускание приемника ничтожно мало, и возможные отрицательны потоки не удается зарегистрировать.

Из (3) следует, что измерение коэффициента поглощения k возможно без всякого источника света при нагревании или охлаждении вещества ки веты. Этот метод основан на измерении теплового испускания вещества содержащегося в кювете.

Формулы (3) и (4) применимы и для описания отрицательного оптикоз акустического эффекта, недавно обнаруженного М. Л. Вейнгеровым Я. И. Герловиным и Н. А. Панкратовым (2).

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступило 15 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. И. Степанов, Оптика и спектроскопия, **3**. в. 1, 3 (1957). ² М. Л. Вейн геров, Я. И. Герловин, Н. А. Панкратов, Оптика и спектроскопия, **1** 1023 (1956).

О. Д. ШЕБАЛИН

ТУРБУЛЕНТНАЯ ВЯЗКОСТЬ В МЕЛКОВОДНОМ МОРЕ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ВОЛНЕНИЕМ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 30 IV 1957)

Как известно, волновое движение затухает с глубиной, в силу чего чеет место градиент скорости в вертикальном направлении. Возникающие ри этом пульсации скоростей приводят к блужданию вихрей из одного тоя в другой и тем самым к турбулентному обмену.

С. В. Доброклонский (1) определил коэффициент турбулентного обмена, условленного волнением, для случая глубокого моря, исходя из уравнеий трохоидальной теории волн и используя основные соотношения полу-

пирической теории турбулентности.

В мелководном море при волнении возникают вихри, размеры которых эгут быть сопоставимы с глубиной, что не позволяет использовать теорию окально-изотропной турбулентности. Поэтому мы также воспользуемся отношениями полуэмпирической теории турбулентности, но, в отличие г Доброклонского, будем исходить из уравнений теории волн при конечой глубине жидкости, учитывающих, что орбиты, по которым движутся истицы жидкости в волне, имеют не круговую, а эллиптическую форму:

$$x = x_0 + \frac{h}{2} \frac{\operatorname{ch} k (H - z_0)}{\operatorname{sh} k H} \sin k (ct - x_0),$$

$$z = z_0 - \frac{h}{2} \frac{\operatorname{sh} k (H - z_0)}{\operatorname{sh} k H} \cos k (ct - x_0),$$
(1)

де h — высота волн, а H — глубина жидкости.

Обозначив $h/2 \sinh kH = \theta$ и вводя новую переменную $x_1 = ct - x_0$, заишем вместо (1):

$$x = ct - x_1 + \theta \cosh k (H - z_0) \sin kx_1, z = z_0 - \theta \sinh k (H - z_0) \cos kx_1.$$
 (2)

Переход от (1) к (2) с помощью новой переменной x_1 физически означает, то всей массе жидкости как бы сообщена скорость, равная — c, причем труктура поля пульсаций скоростей при этом не изменяется.

Предположим дно моря «зеркально гладким», т. е. не будем учитывать урбулизацию, возникающую за счет шероховатости дна, а также дополниельную турбулизацию, возникающую вследствие разрушения вершин волн 1 а мелководье $(^{2})$.

Введем в соответствии с теорией Прандтля так называемый «путь смешивания» l, осредненный по x_1 на длине периодичности движения λ ,

$$t = \varkappa \frac{\left(\overline{\partial u / \partial z}\right)_{x_1}}{\left(\overline{\partial^2 u / \partial z^2}\right)_{x_1}} \tag{3}$$

и коэффициент турбулентного обмена количеством движения в вертика. ном направлении по Карману, осреднив его таким же образом:

$$A_v = \rho l^2 \left(\frac{\overline{\partial u}}{\partial z} \right)_{x_1}.$$

Так как по теории турбулентной вязкости коэффициент вязкости раз коэффициенту турбулентного обмена A_v , то задача, таким образом, с дится к нахождению из (2) значений $\partial u/\partial z$ и $\partial^2 u/\partial z^2$ с последующим осренением их по x_1 на длине периодичности движения λ , т. е. нахождено некоторого интегрального значения этих производных за длину волны Определив сначала u=dx/dt=kc0 сh $k(H-z_0)$ соѕ kx_1 , обозначив д краткости $k(H-z_0)=\alpha$, $kx_1=\beta$ и учитывая, что $u=f(x,z_0)$, найд значения первой и второй производных:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -k^2 c \theta \frac{\sin \alpha \cos \beta - k \theta \sin \alpha \cot \alpha}{1 - k^2 \theta^2 (\cos^2 \beta + \sin^2 \alpha)},$$

$$\begin{split} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} &= -\frac{k^2c\theta}{[1-k^2\theta^2(\cos^2\beta+\sinh^2\alpha)]^3} \left\{ [(-k\cosh\alpha\cos\beta+k^2\theta\cosh^2\alpha+k^2\theta\sinh^2\alpha)\times] \right. \\ &\times (1-k^2\theta^2\cos^2\beta-k^2\theta^2\sinh^2\alpha) - (\sin\alpha\cos\beta-k\theta\sinh\alpha\cosh\alpha) 2k^3\theta^2 [\sin\alpha\cosh\alpha]\times] \\ &\times (k\theta\cosh\alpha\cos\beta-1) + [-k\sin\alpha\sin\beta(1-k^2\theta^2\sinh^2\alpha) - \\ &- (\sin\alpha\cos\beta-k\theta\sinh\alpha\cosh\alpha) 2k^3\theta^2\cos\beta\sin\beta] \, k\theta\sinh\alpha\cosh\alpha \right\}. \end{split}$$

Вычисляя интегралы $\frac{1}{\lambda} \int_{x_1=0}^{x_1=\lambda} \frac{\partial u}{\partial z} \, dx_1$ и $\frac{1}{\lambda} \int_{x_1=0}^{x_1=\lambda} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \, dx_1$, получим осредненые значения этих производных:

$$\overline{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x_1}} = \frac{c k^3 \theta^2 \operatorname{sh} \alpha \operatorname{ch} \alpha}{V \overline{\left(1 - k^2 \theta^2 \operatorname{sh}^2 \alpha\right) \left(1 - k^2 \theta^2 \operatorname{ch}^2 \alpha\right)}},$$

$$\frac{\left(\frac{\partial^{2} u}{\partial z^{2}}\right)_{x_{1}}}{\left(\frac{\partial^{2} u}{\partial z^{2}}\right)_{x_{1}}} = \frac{c\pi k^{3}\theta^{2}}{2\lambda V(1-k^{2}\theta^{2} \sinh^{2}\alpha)(1-k^{2}\theta^{2} \cosh^{2}\alpha)} \left[6\left(\cosh^{2}\alpha+\sinh^{2}\alpha\right)-k^{2}\theta^{2}\left(24\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha+\cosh^{2}\alpha\right)-k^{2}\theta^{2}\alpha \cosh^{2}\alpha\right] + k^{4}\theta^{4}\left(12\sinh^{4}\alpha\cosh^{2}\alpha+7\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha+2\cosh^{2}\alpha+3\sinh^{2}\alpha\right) - k^{6}\theta^{6}\left(3\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha-2\sinh^{2}\alpha\cosh^{4}\alpha\right)\right].$$

Подставив (5) и (6) в (3) и (4), получим:

$$A_{v} = \frac{\kappa^{2}\pi\rho h^{2}}{T} \frac{\sinh^{3}2\alpha}{\sinh^{2}kH} \sqrt{(1-k^{2}\theta^{2}\sinh^{2}\alpha)^{7}(1-k^{2}\theta^{2}\cosh^{2}\alpha)^{7}} \left[6\left(\cosh^{2}\alpha+\sinh^{2}\alpha\right) - \left(k^{2}\theta^{2}\left(24\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha+8\cosh^{2}\alpha-9\sinh^{2}\alpha\right)+k^{4}\theta^{4}\left(12\sinh^{4}\alpha\cosh^{2}\alpha+7\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha+4\cosh^{2}\alpha+3\sinh^{2}\alpha\right) + k^{6}\theta^{6}\left(3\sinh^{2}\alpha\cosh^{2}\alpha-2\sinh^{2}\alpha\cosh^{4}\alpha\right)\right]^{-2},$$
(6)

где ρ — плотность воды, а \varkappa — «универсальная» постоянная, принимаема равной по опытам в трубах 0.36 — 0.40.

Произведя оценку членов, входящих в (7), и пренебрегая весьма малым членами, получим с достаточной точностью, что

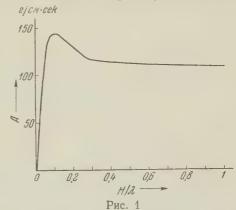
$$A_{v} \approx \frac{[x^{2}\pi\rho h^{2}}{36 T} \frac{\sinh^{3} 2k (H^{2} - z_{0})}{\sinh^{2} kH \cosh^{2} 2k (H - z_{0})}.$$
 (

Полагая в частном случае море глубоким, т. е. $H=\infty$, и учитывая, то гиперболический синус бесконечности можно принять равным гиперполическому косинусу бесконечности, нетрудно из (8) получить формулу Цоброклонского для глубокого моря

$$A_{v} \approx \frac{\kappa^{2}\pi \rho h^{2}}{18 T} e^{-4\pi z_{0}/\lambda}. \tag{9}$$

Исследуем с помощью формулы (8) зависимость коэффициента сбмена A_v от изменения в горизонтальном направлении безразмерной глубины

 H/λ . Взяв первую производную от (8) по глубине H и приравняв ее нулю, получим, что коэффициент обмена A_v имеет максимальное значение при H/λ =0,1. На рис. 1 приведен график зависимости A_v == $f(H/\lambda)$ для волны высотой h==100 см, с периодом T=2,5 сек., при Z_0 =0, т. е. для поверхности моря. Из этого графика видно, что, начиная с H/λ =0,5, коэффициент обмена A_v не зависит от глубины моря, и поэтому его величину можно определять по формуле Доброклонского (9).



Гіри значениях $H/\lambda < 0.5$ коэффициент обмена A_v быстро растет, достигая максимума при $H/\lambda = 0.1$. Интересно, что относительная глубина $H/\lambda = 0.1$ соответствует глубине, при которой происходит разрушение волн (забурунивание), и физически здесь должен иметь место разрыв функции. Нетрудно подсчитать, что при этой глубине горизонтальная ссь эллиптической орбиты, по которой движутся частицы жидкссти в велне, становится ровно вдвое больше вертикальной оси. Это, по-видимому, приводит к резкому увеличению горизонтальной компоненты скорости, а следовательно и вертикального градиента горизонтальной скорости du/dz, а тем самым и к значительному изменению структуры поля скоростей в волне. Все это находит свое отражение в увеличении коэффициента обмена количеством движения A_v в вертикальном направлении. Возможно, что такое интенсивное возрастание коэффициента обмена A_v с уменьшением относительной глубины H/λ и является одной из причин, вызывающих разрушение волн.

Поступило 26 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В Доброклонский, ДАН, 58, № 7, 1345 (1947). ² В. В. Шулейкин, Тр. Моск. гидрофиз. инст. АН СССР, 9 (1956).

БИОФИЗИКА\

C. B. KOHEB

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРЫ ДЕЙСТВИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ БЕЛКОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 7 V 1957)

Флуоресценция белков, лежащая в ультрафиолетовой области спектра наблюдалась Шором и Парди в 1956 г. (1); спектры флуоресценции изуча

лись Владимировым и Коневым (2), Тилом и Вебером (3) и др.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные, касающиеся как расшифровки центров, ответственных за флуоресценцию белкатак и возможности внутримолекулярной миграции энергии в белках и ну клеопротендах. Для выяснения этих вопросов мы получали спектры флуоресценции и спектры действия флуоресценции белков и смесей составляющих их аминокислот.

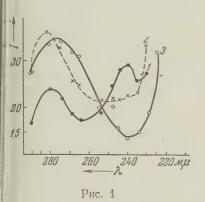
В обоих случаях источником возбуждения флуоресценции служили ртутно-кварцевые лампы ПРК-2 и ПРК-7, приемником света флуоресцен : ции — сурьмяно-цезиевый фотоэлемент спектрофотометра СФ-4. В случас исследования спектров флуоресценции кварцевая пробирка помещаласы у входной щели спектрофотометра, а возбуждающий свет фокусировался на кварцевую пробирку сбоку, под углом 90° к оптической оси входной часть прибора. Отраженный и рассеянный свет учитывался последовательным пе: ремещением светофильтра, не пропускающего возбуждающий свет и пропускающего свет флуоресценции, — сначала на вход, перед пробиркой, за тем на выход, после пробирки. Разность между этими двумя отсчетами давала истинную интенсивность флуоресценции при данной длине волны. При исследовании спектров действия флуоресценции спектрофотометр служит монохроматором, кварцевая кювета помещалась непосредственно: перед фотоэлементом прибора, после кюветы ставился светофильтр, отсекающий возбуждающий свет. Интенсивность возбуждающей линии оценивалась по флуоресценции 0,02% раствора флуоресценна в NH₄OH.

На ряде индивидуальных белков (сывороточный альбумин, яичный альбумин, ү-глобулин тыквы, ү-глобулин сыворотки, арахин, зеин, глиадин, казеин, стурнин, клупеин, пепсин, бромелин*, нам удалось наблюдать качественно идентичные спектры флуоресценции белков с двумя максимумами при 313 и 350 мµ, которые несколько отличаются от данных Тила и Вебера (3), возможно, из-за большей ширины применявшейся нами щели (2 мм). Первый из этих максимумов принадлежит тирозину, второй — триптофану. Смесь из ароматических аминокислот, взятых в тех соотношениях, в которых они входят в состав изучаемого белка, качественно дает.

^{*} Пользуемся случаем выразить искрениюю благодарность А. С. Спирину и сотрудникам лаборатории проф. Н. И. Гаврилова за любезное предоставление некоторых белков.

ектр улфоресценции соответствующего белка. Такого же характера спектр туоресценции дает и гидролизат белка (гидролиз 25% HCl в течение нас. при 100°). Белки, не содержащие триптофана (гистоны), и дипептидицилтирозин дают спектр флуоресценции только с одним максимумом

ри 313 мµ. У белков, не содерзащих ароматических аминокипот (протамины: клупеин, стурин), нам не удалось обнару-



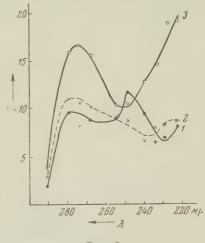


Рис. 2

ас. 1. Спектры действия флуоресценции: I — нативный γ -глобулин сыворотки крови кролив, рН 7,5; 2 — денатурированный при 60° γ -глобулин, рН 7,5; 3 — гидролизат γ -глобулина, рН 7,5

ис. 2. Спектры действия флуоресценции: 1 — нативный зеин в 60% спирте; 2 — денатурированный зеин в 60% спирте; 3 — эквивалентная смесь ароматических аминокислот

кить флуоресценции (в пределах 250—400мµ). Все эти факты заставляют читать единственным компонентом белка, ответственным за его флуо-

есценцию, ароматические аминокислоты.

Сравнивая спектры флуоресценции белков и их гидролизатов или смеси составляющих их ароматических аминокислот, можно установить, что отношения интенсивностей флуоресценции в максимумах тирозина (313 м μ) и триптофана (350 м μ) I_{350}/I_{313} для белка выше, чем для его гидролизата, а именно, соответственно: для глобулина 2,45 и 1,33; для глиадина 1,22 и 1,05. Так как спектр поглощения белка аддитивно глагается из спектров поглощения составляющих его ароматических аминокислот в области 250—280 м μ , и, следовательно, доля квантов, приходящихся на поглощение отдельно тирозина и триптофана в белке и его гидроматиче, остается неизменной, то усиление флуоресценции триптофана в белке по сравнению с гидролизатом говорит, по нашему мнению, о наличии сенсилизированной флуоресценции, т. е. о миграции энергии между тирозими триптофаном в молекуле белка. Этот вывод подтверждается тем фактом, что в достаточно концентрированных растворах ароматических аминомислот также можно наблюдать сенсибилизированную флуоресценцию Ю. А. Владимиров).

Для изучения вопроса о возможности миграции энергии на аромативеские аминожислоты с других компонентов белковой молекулы, в частности с пептидной связи, изучались спектры действия флуоресценции белков, их гидролизатов или смесей составляющих их ароматических аминокислот. Слектры действия снимались у водных растворов белков в нейтральной реде с рН 6.7-8.2 с $D_{280\,\mathrm{Mp}}=0.300-0.400$. Почти для всех исследованных елков отмечен идентичный характер кривых спектра действия: четко выракенный максимум при $280\,\mathrm{Mp}$, минимум при $253\,\mathrm{Mp}$ и второй максимум при

240—245 мр (рис. 1 и 2).В то же время у гидролизата белка на месте вторсо максимума 240—245 мр расположен минимум. После мягкой термическ денатурации белков в течение 2,5 мин. при 65° происходят следующо изменения в спектре действия флуоресценции: 1) возрастание интенсивност флуоресценции на 25—30% при возбуждении линиями от 290 до 253,8 мр от 235 мр до 226 мр; 2) резкое уменьшение или даже исчезнование макса

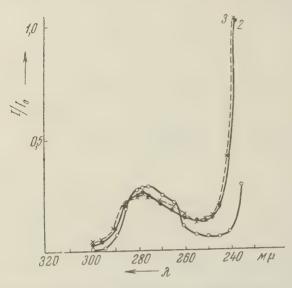


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 — эквивалентная смесь аминокислот; 2 — нативный зеин; 3 — денатурированный зеин

мума при 240—245 мр. В же время при таком мягку способе термической дентурации существенных именений в спектре поглошния не наблюдается (рис.)

Температурный пор денатурации (минимальн температура, выдержив: ние при которой в течены 2.5 мин. еще приводит исчезновению максимуім 240—245 мµ) оказался д. различных белков неодин ковым. Так, мы получи. температурные пороги: д. арахина в 10% NaCl 65 для глиадина в 80% спир 51°, для казеина в фосфа ном буфере (рН 8,2) 57 Снижение температуры, пр которой производится Д натурация, хотя бы на 🐁 ниже пороговой, не прив

дит к изменению кривой спектра действия флуоресценции. Сопоставля спектры поглощения нативного и денатурированного белка со спе трами действия их флуоресценции, можно сделать следующие в воды: 1) при денатурации происходит возрастание квантового выхо, флуоресценции ароматических аминокислот в белке; 2) максимум 240—245 м в спектре действия флуоресценции белка обязан своим происхождением : непосредственному поглощению ароматических аминокислот, так как, в первых, у свободных ароматических аминокислот в этой облас: расположен не максимум, а минимум; во-вторых, отсутствие изменень поглощения света белком при денатурации должно было бы обуслович и отсутствие изменений спектра действия флуоресценции, чего, однак не наблюдается. Следовательно, речь идет о каком-то другом компонент белка, поглощающем в этой области и передающем поглощенную энерги на ароматические аминокислоты. Таким компонентом мы предположительн считаем пептидную связь (возможно, энольную форму, тем более, что сущ ствует ряд данных, что она поглощает именно в этой области (4)). При выч тании из кривой спектра поглощения белка кривой гидролизата также пол чается кривая с максимумом в области 240 мм.

В связи с вопросом о передаче энергии внутри молекулы белка нам исследовалась также возможность передачи энергии с нуклеиновых кисломна ароматические аминокислоты в молекуле нуклеопротеида. Оказалостию квантовый выход флуоресценции нуклеопротеида в 12—15 раз ниже, челу белка, что говорит о неактивности нуклеинового поглощения. Тот ж вывод подтверждает и характер кривой спектра действия флуоресценци водного нейтрального раствора нуклеопротеида (рис. 4). Форму этой кривс легко объяснить, принимая во внимание характер активного поглощени белка и пассивного, экранирующего поглощения нуклеиновой кислоть

нксимум этой кривой при 290 мр соответствует значительному поглощению длка и крайне слабому экранированию нуклеиновыми кислотами; спад 265 мр соответствует возрастающему экранированию; минимум при

50 мр соответствует минимуму попощения белка при почти максикальном поглощении нуклеиновой ислоты; дальнейший же подъем тражает ослабление экранируюцего поглощения нуклеиновых кистот и возрастанию активного полощения белка.

Таким образом, на основании тих данных следует отнестись трицательно к возможности мирации энергии с нуклеиновых кислот на ароматические аминокислоты.

Что касается механизмов миграции энергии, то передача от тирозина к триптофану осущесты вляется, на наш взгляд, по резонансному механизму, в то время как для передачи с пептидных вязей этот механизм применить

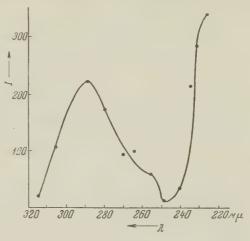


Рис. 4. Спектр действия флуоресценции нуклеопротеида

нельзя, так как пептидная связь не обладает собственной флуоресценцией. Выраженная зависимость от денатурации, нарушающей систему водородных связей, заставляет склониться скорее к миграции по общим уровням проводимости (зонам), связанным с системой водородных мостиков, возможно, типа тех, которые были теоретически постулированы Эвансом и Гергели (5) для белка.

В заключение мы выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину и проф. А. А. Красновскому за ценные советы и постоянное внимание

к нашей работе.

Поступило 27 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. Shore, A. Pardee, Arch. Biochem. and Biophys., **60**, 100 (1956). ² Ю. Владимиров, С. Конев, Биофизика, **2**, 1, 3 (1957). ³ F. Teale, G. Weber, Biochem. J., **65**, 476 (1957). ⁴ О. Кгаtку, Е. Schauenstein, Zs. Naturforsch., **56**, 5, 281 (1950). ⁵ M. G. Evans, G. Gergely, Biochim. et Biophys. Acta, **3**, 188 (1949).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

г. м. АЛИЕВ и Г. Б. АБДУЛЛАЕВ

о влиянии примеси хлора на теплопроводность селен

(Представлено академиком А. Ф. Исффе 13 V 1957)

Исследование теплопроводности полупроводников и ее зависимост от химического состава и от кристаллической структуры рассмотрены в реботах A. Φ . Иоффе и его учеников ($^{1-4}$).

В произвдстве селеновых выпрямителей с целью увеличения пропускного тока в полупроводник вводятся примеси галоидов, в частности хлом Опыты показывают, что при электрической формовке и дальнейшей рабом этих выпрямителей происходит перераспределение примесей, что приводно

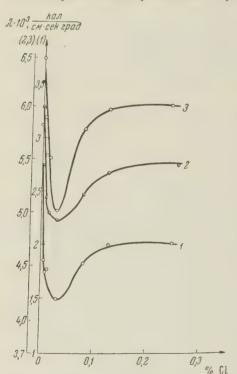


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроволности селена от примеси хлора. На правой стороне ординаты нанесены значения для аморфного селена (1), а слева для кристаллического (2, 3)

к изменению как электрических, та и тепловых характеристик слоя с лена и системы в целом (5). В запт рающем направлении, благодар. возникновению высокого прианода ного сопротивления, приложение к выпрямителю напряжение почт полностью садится на электронной дырочном переходе. Это создает град диент температуры вдоль полупроводника. Теплорассеяние, и следсл вательно нагрев выпрямителя, су щественным образом определяетс: теплопроводностью СЛОЯ Мы считали интересным заполнит: существующий пробел в изучении этого вопроса. Образцы с разным содержанием хлора были изготов лены из смеси четыреххлористого селена и селена чистотой 99,994% Определение количества хлора в се лене производилось методом аргенто метрии. Образцы содержали: 0.0035 0,007; 0,015; 0,030; 0,060; 0,1250,250% хлора, имели цилиндричес кую форму с диаметром основания 20 мм, высотой 5—12 мм.

Коэффициент теплопроводности, определялся стационарным методом с помощью плоского цилиндрического прибора, имеющего чувствительное полупроводниковое охранное

кольцо, устраняющее боковые потери тепла.

На рис. 1 представлены кривые, показывающие изменение коэффициента теплопроводности селена в зависимости от содержания примеси хлора, полу-

енные при 20—22°. Кривая 1 относится к образцам стекловидного селена, ривые 2 и 3- к тем же образцам после кристаллизации в течение 40 мин. оответственно при 130 и 200°. Каждая точка означает среднее значение з трех измерений. Как видно, ход этих кривых в зависимости от степени ристаллизации не изменяется и определяется только содержанием примеси. Как для аморфного селена, так и после первой и второй кристаллизаций его увеличением количества примеси хлора до 0,03% теплопроводность уменьшается, затем возрастает, не доходя до величины теплопроводности бесприпесного образца и после 0,5% остается постоянной.

Подобные же изменения теплопроводности от примесей брома и иода олучены в нашей лаборатории А. А. Башшалиевым и М. И. Алиевым.

Учитывая малую долю электронной (дырочной), составляющей теплогроводности, можно утверждать, что изменение ее как в аморфном, так и в кристаллическом селене в зависимости от степени кристаллизации на соцержания примесей определяется главным образом условиями рассеяния фононов.

В аморфном селене цепи его атомов расположены беспорядочно. При кристаллизации же селена образуются упорядоченные микрокристаллические области. Это ведет к уменьшению концентрации дефектов, являющихся центрами рассеяния. При этом увеличивается длина свободного пробега фононов, уменьшается частота их рассеяния и степень ангармоничности колебаний, следовательно теплопроводность растет.

Теплопроводность определяется по известной формуле кинетической

геории

$$\lambda = \frac{1}{3} c v \bar{l},$$

где c — темплоемкость 1 см 3 , v — скорость фононов и l — длина их свобод-

ного пробега.

В наших опытах для теплоемкости аморфного и кристаллического селена были найдены значения $c_{\rm am}=0,1184\,rac{\kappa a \pi}{\Gamma \cdot \Gamma p a \pi}$ и $c_{\kappa p}=0,0701\,rac{\kappa a \pi}{\Gamma \cdot \Gamma p a \pi}$, которые при указанных содержаниях примеси практически не зависят от содержания примеси. Таким образом, изменение теплопроводности за счет примеси обусловливается изменением произведения vl.

Оценим роль длины свободного пробега фононов l в изменении теплопроводности. Для стекла $\bar{l} \sim 7 - 10 \, \text{Å}$ (2). В селене можно принять ее среднее значение $\bar{l} = 8.5 \, \text{Å}$. Из наших измерений для теплопроводности аморфного селена чистотой 99,994% было получено значение

3,126·10⁻³ кал см·сек·град

Зная λ , c и v, получаем, что скорость фононов в аморфном селене

равна 2,17·10⁵ см/сек.

В кристаллических телах, например, в селене гексагональной модификации \overline{l} имеет значение $20-100\,{\rm \AA}$ (2). Скорость звука можно вычислить по формуле $v=\sqrt{\frac{E}{\circ}}$, где E- модуль упругости, $\rho-$ плотность. Для кристаллического селена $E=0.55\cdot 10^{-6}~{\rm kr}\,/{\rm cm}^2,~\rho=4.807~{\rm r}/{\rm cm}^3,$ что для скорости фононов дает $3,34\cdot 10^5$ см/сек.

В наших опытах для теплопроводности кристаллического селена чистотой 99,994% было получено значение $6,45\cdot 10^{-3}\frac{\mathrm{кал}}{\mathrm{см\cdot сек\cdot град}}$. Подставив значения λ , c и v, мы вычислили длину свободного пробега фононов в кристаллическом селене, которая оказалась равной $17.2 \cdot 10^{-8}$ см.

Отношение скорости фононов в кристаллическом селене к скорости

фононов в аморфном селене дает $\frac{v_{\rm kp}}{v_{\rm am}} = 1,53$, а отношение длин свобод

ного пробега фононов $\frac{\overline{l}_{\rm kp}}{\overline{l}_{\rm am}}=2,02.$

Отсюда видно, что при кристаллизации селена увеличение длины сво

бодного пробега фононов больше, чем увеличение их скорости.

В аморфном селене до определенного процента примеси хлора увеличивают эффективное сечение рассеяния фононов, что приводит к увеличени теплового сопротивления. При дальнейшем увеличении содержания хлора по-видимому, происходит рекомбинация примесей, образуются нейтральнымолекулы. При этом эффективное сечение рассеяние фононов примесяму уменьшается, что увеличивает теплопроводность.

В наших опытах отношение $\frac{\lambda_{\text{кр}}}{\lambda_{\text{ам}}}$ для беспримесных образцов было равн

2, а в случае образцов с хлором оно, независимо от содержания примесей оказалось равным 3. Для образцов с разным содержанием примеси йод это отношение также оказалось постоянным и равным 2,5

Эти факты объясняются следующим образом:

При кристаллизации аморфный селен переходит в поликристаллически агрегат. Примеси вытесняются и концентрируются в межкристаллически прослойки, что было подтверждено методом меченых атомов. Поэтому теплопроводность кристаллического селена как бы аддитивно складывается из теплопроводности аморфной и кристаллической фаз селена, т. е. и теплопроводности аморфных межкристаллических прослоек и теплопроводности микрокристалликов. При этом примеси хлора главным образом влияю на теплопроводность межкристаллических прослоек, как в случае аморфного селена.

Институт физики и математики Академии наук АзербССР Поступило 13 IV 1957

- ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖТФ, 22, в. 12 (1952). ² А. Ф. Иофф Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954. ³ А. Ф. Иоффе, ДАГ 98, № 5 (1954). ⁴ А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, 20, № 1 (1956). ⁵ Г. Б. А 6 дуллаев, Изв. АН АзербССР, № 3 (1956)

ЭНЕРГЕТИКА

о. п. демченко

К ВОПРОСУ О ВВЕДЕНИИ СВЯЗЕЙ ПО ВОЗМУЩАЮЩИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ В СИСТЕМАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 8 II 1957)

Системы автоматического регулирования, у которых вводится дополтельное управление путем включения связей по основным возмущающим здействиям, так называемые системы комбинированного регулирования, ходят все большее распространение благодаря тому, что они обладают нее высокими качественными показателями, чем системы, построенные принципе отклонения.

В. С. Кулебакиным впервые было указано (1) на возможность осущестнения систем, инвариантных по отношению к возмущению, в случае, если этому возмущению имеются связи, и разработаны общие условия и принтпы решения задач тории комбинированных систем автоматического релирования (2,3). Последующие работы А. Г. Ивахненко, Л. В. Цукерника, Л. Иносова и др., практически осуществивших общие условия, данные С. Кулебакиным, Н. Н. Лузиным и П. И. Кузнецовым, показали, что из по возмущениям и их производным могут быть использованы для экого уменьшения установившейся и переходной ошибок. При расчете праметров таких связей полезно иметь метод, который позволил бы без прыших затрат времени оценить эффективность этих связей. Один из таких тодов рассматривается в настоящей работе.

Если к системе автоматического регулирования приложены как управнющее, так и возмущающее воздействия, то дифференциальное уравнение, исывающее поведение выходной координаты системы, может быть за-

исано в общем виде:

$$X(D) x = F(D) f(t) + G(D) g(t),$$
 (1)

це x — выходная координата; f(t) — управляющее воздействие — g(t): озмущающее воздействие; X(D), F(D), G(D) — некоторые операторные ногочлены, зависящие от параметров системы. Здесь и в дальнейшем = d/dt.

Очевидно, что операторный многочлен G(D) будет характеризовать влияме возмущающего воздействия g(t) на процесс регулирования. Если закон менения функции g(t) нам известен, то, как показал В. С. Кулебакин (³), ия того, чтобы, $G(D)g(t)\equiv 0$, т. е. система была инвариантна по отношеню к возмущающему воздействию g(t), необходимо, чтобы оператор G(D) держал множителем K(D) — изображение функции g(t), т. е.

$$G(D) g(t) = A(D) K_g(D) g(t) \equiv 0,$$
 (2)

к как $K_g\left(D\right)g(t)$ \equiv 0.
 Таким образом, при известном законе изменения возмущающего воздейвия принципиально возможно подобрать такую структуру и параметры стемы, при которых будет выполняться условие (2).

ДАН, т. 116, № 4

Если мы не в состоянии заранее определить или предугадать закса изменения возмущающих воздействий, а имеем лишь самые общие предста ления о характере возмущающих воздействий и условиях работы системы в томатического регулирования, то можно применить принцип инвариа ности или практическое решение задачи о снижении влияния возмущающого воздействия на процесс регулирования осуществить следующим сбразов

Допустим, что управляющее воздействие f(t) остается неизменне тогда поведение выходной координаты x будет зависеть от воздействия $\xi^{(y)}$

т. е.

$$X(D) x_g = G(D) g(t) + C,$$

где C = F(D) f(t) = const.

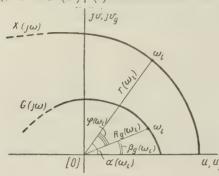


Рис. 1

Построим кривые Михайлс по операторам дифференцирован левой и правой частей уравнения (3) $X(j\omega)$ и $G(j\omega)$ (см. рис. 1) одной системе координат; тог как доказано нами ранее (непосредственно из чертежа могобыть найдены характеристики возмущающему воздействию $g(\omega)$ вещественная частотная $P_g(\omega)$ мнимая частотная $Q_g(\omega)$:

$$A_{g}(\omega_{i}) = \frac{R_{g}(\omega_{i})}{r(\omega_{i})},$$

$$\begin{split} \varphi_{g}\left(\omega_{i}\right) &= \beta_{g}\left(\omega_{i}\right) - \alpha\left(\omega_{i}\right), \\ P_{\sigma}\left(\omega_{i}\right) &= \frac{\rho\left(\omega_{i}\right)}{r\left(\omega_{i}\right)}, \quad Q_{g}\left(\omega_{i}\right) &= \frac{\delta\left(\omega_{i}\right)}{r\left(\omega_{i}\right)} \quad 0 < \omega_{i} < \infty; \end{split}$$

здесь $\rho(\omega_i) = R_{\sigma}(\omega_i) \cos \varphi(\omega_i); \quad \delta(\omega_i) = R_{\sigma}(\omega_i) \sin \varphi(\omega_i).$

Очевидно, что если для идеального воспроизведения управляющего воздействия f(t) необходимо, чтобы

$$A_{f}(\omega_{i}) = \frac{R_{f}(\omega_{i})}{r(\omega_{i})} = \text{const}, \quad \varphi_{f}(\omega_{i}) = \beta_{f}(\omega_{i}) - \alpha(\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad 0 < \omega_{i} < \infty, \quad (\omega_{i}) = 0, \quad (\omega_{i})$$

то для того, чтобы система не реагировала на возмущающее воздейств $g\left(t\right)$, необходимо

$$A_g(\omega_i) = \frac{R_g(\omega_i)}{r(\omega_i)} \to 0, \quad 0 < \omega_i < \infty.$$
 (6)

Фазовая характеристика $\varphi_g(\omega_i)$ имеет значение только в некоторы специфических случаях.

Условие (6) может быть выполнено только в том случае, есл $R_g(\omega_i) \to 0$, $0 < \omega_i < \infty$, т. е. кривая $G(j\omega)$ должна «свертываться» к началу координат.

Если мы введем в систему связь по возмущающему воздействию g(t) описываемую дифференциальным уравнением вида

$$Z_{g}(D) \circ = H_{g}(D) g(t), \qquad ($$

и выходная величина в подается на вход системы, то дифференциально уравнение (1) приведется к виду

$$X(D) Z_g(D) x = F(D) Z_g(D) f(t) + G(D) Z_g(D) g(t) - H_g(D) g(t).$$
 (8)

Следует отметить одно важное обстоятельство: такое введение связи по озмущению не вносит в процесс воспроизведения управляющего воздейтвия f(t) никаких изменений и не нарушает устойчивости системы, так ак операторные многочлены, стоящие в левой и правой частях уравнеия (1), умножаются на один и тот же операторный многочлен $Z_{\rm g}(D)$.

Обозначив

$$X(L)Z_g(D) = X_k(D), \quad F(D)Z_g(D) = F_k(D), \quad G(D)Z_g(D) = G_k(D), \quad (9)$$

апишем уравнение (8) в виде

$$X_k(D) x = F_k(D) f(t) + [G_k(D) - H_g(D)] g(t) = F_k(D) f(t) + Y_k(D) g(t).$$
(10)

Rax(wi)

Рис. 2

Построив кривые Михайлова $X_k(j\omega)$ и $Y_k(j\omega)$ в одной системе координат см. рис. 2), найдя $A_{kg}=rac{R_{gk}\left(\omega_{i}
ight)}{r_{k}\left(\omega_{i}
ight)}$ -и сравнив с A_g (ω_i), легко убедиться,

Xx (JW)

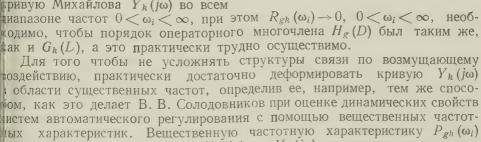
какого эффекта мы достигли введеием связи, описываемой уравненим (7). Иногда частотные характеистики даже нет необходимости троить, так как взаимное распоожение кривых Михайлова до введения связи по возмущающему возействию и после введения этой вязи достаточно наглядно свидеельствует о том, добились ли мы начительного эффекта или нет.

Необходимо остановиться еще на

рдном важном вопросе.

Для того чтобы деформировать

кривую Михайлова $Y_k(j\omega)$ во всем



тегко построить по кривым $X_k(j\omega)$ и $Y_k(j\omega)$ описанным нами спосо-

 ϕ OM (4).

Таким образом, при выборе структуры и параметров связей по возмуцающим воздействиям следует стремиться к тому, чтобы деформированшые кривые Михайлова $Y_k\left(j\omega\right)$ проходили как можно ближе к началу соординат в области существенных частот. Сделать систему автоматиеского регулирования нечувствительной к возмущающему воздействию области всех частот $0<\omega_i<\infty$ с помощью сравнительно простых свяей, имеющих линейные характеристики, практически невозможно. Однао в этом часто и нет необходимости, так как высшие гармонические игнала возмущающего воздействия обычно малы по амплитуде. В тех лучаях, когда все же необходимо расширить область частот, где происхоит требуемая деформация кривой $Y_k\left(j\omega
ight)$, не внося излишнего усложнетия в структуру связи по возмущающему воздействию, следует примеиять нелинейные элементы.

В том случае, когда на систему автоматического регулирования дейтвует не одно, а несколько возмущающих воздействий, т.е. дифференци-

льное уравнение, описывающее поведение системы, имеет вид

$$f(D) x = F(D) f'(t) + G_1(D) g_1(t) + G_2(D) g_2(t) + \dots + G_n(D) g_n(t),$$
 (11) можно, построив кривые Михайлова $X(j\omega)$, $G_1(j\omega)$, $G_2(j\omega)$,..., $G_n(j\omega)$ в одной

системе координат, оценить влияние на процесс регулирования каждо возмущающего воздействия и выбрать наиболее существенные из них д.

того, чтобы ввести связи, уменьшающие их эффективность.

Иногда введение связи по возмущению становится практически труд осуществимым из-за отсутствия соответствующей аппаратуры, в этом случае роль связи по возмущению часто может выполнить связь по воздействи наиболее близко связанному с основным возмущением (например, по тог цепи якоря электродвигателя при изменении момента сопротивления на его валу). Предложенным методом можно оценить, насколько такая связотвечает поставленной задаче по уменьшению эффективности воздействивозмущения на процесс регулирования.

Поступило √5 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Кулебакин, ДАН, **60**, № 2 (1948). ² В. С. Кулебакин, ДА⁷ 77, № 2 (1951). ³ В. С. Кулебакин, Тр. ВВИА им. Жуковского, в. 502 (1954 О. П. Демченко, ДАН, **100**, № 4 (1955).

КРИСТ АЛЛОГР АФИЯ

Е. В. КОЛОНЦОВА и И. В. ТЕЛЕГИНА

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОС СБРОСА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 І 1957)

За последнее десятилетие опубликовано большое число работ по изучению областей пластически деформированных кристаллов, ориентировка соторых заметно отличается от ориентировки исходного кристалла. Эти области, наблюдающиеся при известных условиях деформации, различные исследователи называют по-разному — полосами сброса, кинк-полосами, полосами деформации, полосами аккомодации и т. д. (1-4). Универсальность этого явления, т. е. образование полос сброса при различных видах деформации в кристаллах металлов и ионных соединений, кристализующихся в различных сингониях, в широком интервале температур цеформации говорит о том, что сбросообразование является фундаментальным свойством процесса деформации кристаллов. Мнения относительно механизма образования этих областей расходятся. Большинство авторов считает, что в основе явления лежит усложненное скольжение и что двойникование никакого участия в образовании полос сброса не принимает.

Однако проведенное нами рентгеновское исследование полос сброса деформированных сжатием монокристаллах CsJ и TlJ — TlBr показало (5), что в участках кристалла, расположенных у границы полосы вблизи резко искривленной внешней поверхности кристалла, наблюдаются двойниковые прослойки. Плоскость двойникования в кристаллах CsJ (113)

в кристаллах TlJ — TlBr (11n) *.

В настоящей работе для проверки наличия двойников внутри полос сброса нами было проведено исследование строения деформированных сжатием монокристаллов CsBr. Бруски бромистого цезия $(4 \cdot 4 \cdot 25 \text{ мм}^3)$ сжимались вдоль направления, отклоненного от направления [100] на 15—20°. Структура образовавшихся при этом полос сброса изучалась в поляризованном свете и с помощью рентгеносъемки по методу Лауэ пучком сечения 1—0,5 мм. Затем брусок распиливался вдоль плоскости (110), расположенной перпендикулярно действующей плоскости скольжения (110) и параллельно направлению скольжения [001]. Шлифованием толщина пластинок доводилась до 0,3-0,2 мм. Тонкие пластинки вновь исследовались с помощью рентгеносъемки по Лауэ пучками различного сечения (от 1 мм до 40 р). Для возможности сопоставления распределения напряжения, полученного по оптическим данным, с данными рентгеносъемки мы использовали сконструированное нами приспособление, позволяющее фиксировать пучок рентгеновских лучей на выбранном участке кристалла с точностью до 10 и.

Изучение строения полос сброса в кристаллах CsBr в поляризованном свете показало, что, так же как и в кристаллах CsJ и TlJ—TlBr, в участках кристалла, расположенных вблизи четкого поверхностного излома, линиискольжения претерпевают резкий излом вдоль некоторой линии, начинающейся у внешней поверхности кристалла (линии OK и O'K' на рис. 1). Выразительность полосы сброса зависит от угла излома. Чем больше угол,

^{*} Неопределенность последнего индекса следует из того, что угол поворота отдельных участков кристалла не является постоянным внутри полосы сброса.

на который отклоняются линии скольжения от первоначального напраг

ления, тем ярче обрисовывается полоса сброса.

На рентгенограммах, полученных с участков, прилегающих к линишизлома, наблюдается два типа интерференционных максимумов: растяну тые и четкие. Положение расплывчатых интерференций соответствует ориент тировке исходного кристалла, а четких — ориентировке участка кристалла, а зеркально симметричного по отношению к маточному кристаллу, т. Стимеет место двойникование.

Размеры двойниковых прослоек меняются в зависимости от исследуемого объекта и от величины приложенных усилий. В кристаллах CsBr, например почти вся полоса сброса шириной в 3 мм представляла собой «двойник» по

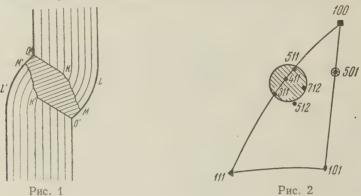


Рис. 1. Схематическое изображение строения полосы сброса в кристалле бромистого пези: Рис. 2. Разброс нормалей к плоскостям сопряжений по данным рентгеносъемки кристаллов CsBr

отношению к исходному кристаллу, тогда как в кристалле CsJ толщина

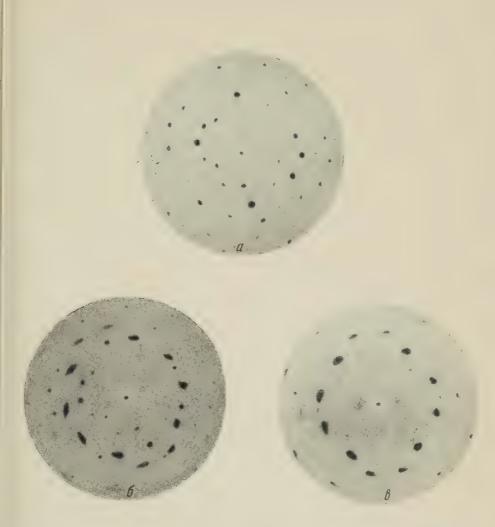
двойниковой прослойки не превышала 0,5 мм.

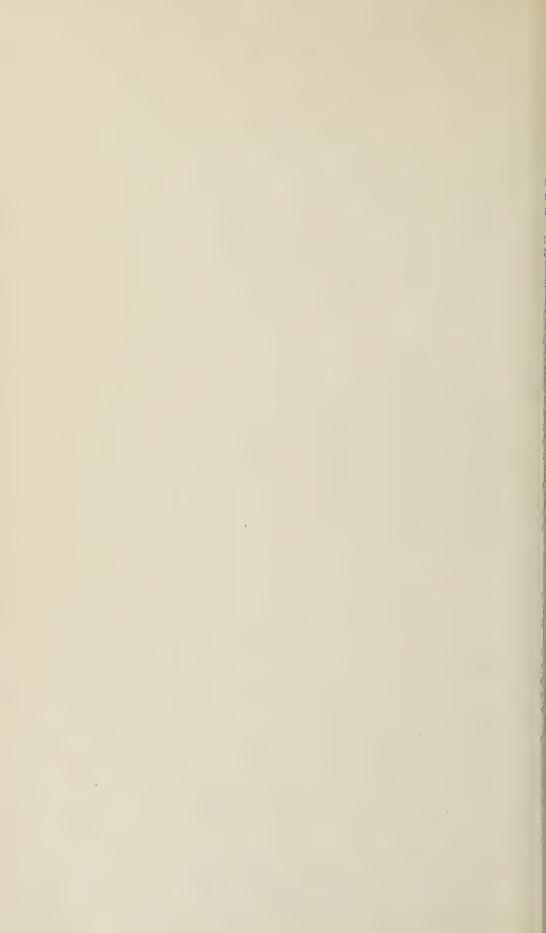
Как правило, в исследованных кристаллах бромистого цезия двойни ковая область представляла собой целую систему симметрично повернутых отдельных участков кристалла. Плоскостями симметрии являлись кристаллографические плоскости типа {113}, {114}, {115} и {150}. Взаимное расположение области, где наблюдаются двойниковые прослойки, и исходного кристалла показано на рис. 1; участки полосы сброса, ориенти ровка которых является симметричной по отношению к исходной, выделены штриховкой. Наибольшая по размерам двойниковая область прилегает к линии ОК, вдоль которой линии скольжения претерпевают резкий излом. В остальных частях полосы сброса (участки LKM L'K'M' на рис. 1) в полном соответствии с оптической картиной наблюдается плавный S-образный изгиб кристаллической решетки вокруг направления [110] с максимальным углом поворота от исходного состояния в 45°

На рис. З приведены рентгенограммы, полученные в заштрихованной области полосы сброса — в участках LKM и L'K'M' и в участках, прилегающих к линии OK. С направлением пучка рентгеновских лучей совмещено направление [110], являющееся осью основного поворота. В соответствии с этим лауэвские пятна от исходного кристалла растянуты по дугам концентрических окружностей. Четкость интерференционных максимумов на лауэграммах от сдвойникованных участков кристалла (рис. 2a) указывает на то, что кристаллическая решетка в этих областях свободна от на

пряжений

Аналогичное строение наблюдалось и в полосе сброса, образовавшейся у торца бруска, подвергнутого сжатию. Рентгеносъемка пластинок, полученных продольной распиловкой бруска с ярко выраженной полосой сброса на его конце, показала, что наряду с образованием двойниковых прослоек, сохраняющих свою ориентировку по всей толщине бруска, на





одается образование таких прослоек, которые врастают в другую двойковую прослойку, сопряженную с исходным кристаллом по другой оскости, типа {11n}, где n лежит в пределах от 3 до 5. Всего в бруске граевой полосой сброса обнаружено 9 ориентировок с плоскостями пряжений (131), (311), (114), (511), (115), (511), (115), (115) и (015). Огносительно богатый набор плоскостей двойникования типа {11 n}, зможно, не существует в действительности, а объясняется неточностью определении положения плоскости сопряжения (рис. 3). Использование кого пучка рентгеновских лучей позволило достаточно убедительно покать, что изменение ориентировки исходного кристалла, фиксируемое от аниц полосы к центру, может вызвать появление двойникования по вличным кристаллографически эквивалентным плоскостям. Однако одноначно показать, что двойникование происходит только по различным соскостям одного и того же семейства, нам не удалось в основном потому, по динамика образования полосы сброса не ясна.

Второе возможное объяснение наличия различных кристаллографических соскостей сопряжения— это примерно одинаковая легкость перестройки шетки при двойниковании по плоскостям типа (11 n), вследствие незачительного различия энергии активации перестройки, как, по-види-

ому, это и имеет место у Ti и $\alpha = U$ (6).

Для проверки равноценности этих плоскостей нами были рассчитаны сравнены величины среднеквадратичных смещений атомов s^2 при перегаре от исходного их положения в положение в двойниковом участке криалла для плоскостей двойникования $\{11n\}$, $(n=1\div5)$, $\{1\ n\ 0\}$ $(n=2\div5)$, $25\}$ и $\{127\}$. Выбор плоскостей, в основном, основывался на экспериментальных данных (рис. 2). Предполагалось, что перестройка решетки при двойниовании происходит не путем одновременного смещения атомов параллельно поскости двойникования (как в классическом случае кальцита), а путем гдельных закономерно согласованных перескоков атомов в новые положения равновесия, как это имеет место при фазовых превращениях типа артенситных. При выборе направления смещения учитывалось, что нергетически наиболее выгодны те перескоки, которым соответствуют аименьшие смещения частиц.

Согласно проведенным расчетам энергетически наиболее выгодна перегройка решетки при двойниковании по плоскостям типа $\{120\}$ и $\{130\}$ $s^2=0,16$, далее в порядке возрастания $s^2\{150\}$ ($s^2=0,17$), $\{140\}$ $s^2=0,19$), $\{112\}$ ($s^2=0,22$). $\{115\}$ ($s^2=0,28$), $\{114\}$ ($s^2=0,29$), $\{113\}$ $s^2=0,32$), $\{127\}$ ($s^2=0,39$) и $\{125\}$ ($s^2=0,40$)*. Следует, конечно, говорить, что расчет проводился в предположении правильности решетки, огда как в действительности из-за наличия местных дефектов этот ряд южет существенно измениться.

На основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных ожно думать, что двойникование в кристаллах типа CsCl, наблюдаемое нутри полосы сброса, может проходить по нескольким различным кригаллографическим плоскостям типа {1 n 0} и {11 n}. Существенную роль выборе плоскости двойникования играет, по-видимому, способ нагру-

ения кристалла и кристаллографическая ориентировка образца.

Несмотря на некоторую неоднозначность в выборе плоскости двойниования, можно не сомневаться в том, что двойникование принимает участие
образовании полос сброса наряду со скольжением в тех случаях, когда
апряжения могут достигнуть такой величины, которая обеспечивает
рохождение двойникования, причем образование двойника снимает наряжения, возникающие в процессе деформации**. Этот вывод подтвер-

* Параметр кристаллической решетки принят за единицу.

^{**} Снятию напряжений способствует и процесс рекристаллизации, который, по-видиому, может проходить в этих кристаллах в условиях сложнонапряженного поля полос сброса же при комнатной температуре.

ждается экспериментальными данными М. В. Классен-Неклюдовой А. А. Урусовской, согласно которым только образование резко выженных сбросов в кристаллах этого типа сопровождается звучанием

Заключение Барретта и др. о том, что в основе механизма образован полос сброса лежит усложненное скольжение, а двойникование не призмает никакого участия, вытекает, по-видимому, из того факта, что объртами исследования в опубликованных работах были металлические к сталлы (1,2,8,9)*. В таких металлах как Al, Zn, Cd, Sn уже при комнаты температуре частично проходит отдых и, возможно, поэтому несмотря перераспределение напряжений на дефектах кристаллической решети локальные напряжения не обеспечивают условий, необходимых для перстройки решетки с помощью двойникования.

Таким образом, схема, предложенная Орованом (8) для описания стрения полос сброса, справедлива и для ионных и для металлических кресталлов, если считать, что длина участка OK (рис. 1) и кристаллографичение индексы этого направления могут различаться у разных кристалов в зависимости от условий эксперимента и пластических свойств в щества. Для металлов нужно принять OK = 0, т. е. точки K и O совпадака

При этом схема Орована переходит в схему Барретта (2).

Наши опыты показывают, что линия OK является следом плоскост двойникования. Так, для кристаллов CsBr индексы этого направлена [131], определенные оптическим путем, хорошо совпадают с индексаю плоскости двойникования (114), определенными по лауэграмме. В то случае, когда наблюдается плавное изменение направления линий сколжения, двойникование отсутствует. Следовательно, можно утверждать, что при резком изломе линий скольжения исходный кристалл ч стично освобождается от напряжений с помощью перестройки решетки и типу двойникования, тогда как при плавном изгибе линий скольжения происходит постепенный S-образный поворот участков кристалля восстанавливающий ориентировку кристалла за пределами полос сброса.

Можно думать также, что известные явления: сбросообразование, двой никование по иррациональным плоскостям (10), пластинкование в кристаллах NaCl (11) (описываемое как двойникование по плоскости (119)), образование изогнутых участков вблизи границ двойников в кристалла гексагональной системы (3) — все это лишь проявление комбинации обще известных механизмов деформации, т. е. скольжения с изгибом и двойникования в широком смысле. Что будет более ярко выражено — скольжение или двойникование, — зависит от ориентировки образцов, и пластичности, а также местного распределения напряжения, т. е. от качества поверхности образцов и внешнего поля напряжений, воздей

ствующего на кристалл.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 14 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 J. B. Hess, C. S. Barrett, J. Metals, № 9, 599 (1949). E. Orowan, Nature, 149 643 (1942). ³ P. L. Pratt, S. F. Pugh, J. Inst. Met., 80, 653 (1952). ⁴ A. Б. Земцов, М. В. Классен-Неклюдова, А. А. Урусовская ДАН, 91, № 4 (1953). ⁵ Е. В. Колонцова, И. В. Телегина, Г. М. Планник, Кристаллография, 1, в. 4 (1956). ⁶ Е. О. На11, Twinning, Londor 1954, р. 56. ⁷ М. В. Классен-Неклюдова, А. А. Урусовская, Кристаллография, 1, в. 4 (1956). ⁸ R. W. К. Нопеусот be, J. Inst. Metals, 79 (1951). ⁹ F. D. Rosi, J. Metals, 6, № 1, 58 (1954). ¹⁰ Н. А. Бриллиантов, И. В. Обреимов, ЖЭТФ, 5, 314 (1935). ¹¹ А. В. Степанов, А. В. Донской, ЖТФ, 24, 2, 162 (1954).

^{*} Исключение представляют работы М. В. Классен-Неклюдовой с сотрудниками (4) в которых на основании оптических наблюдений над деформированными сжатием монокри сталлами галоидов щелочных металлов авторы приходят к тем же выводам, что и Барретт

ХИМИЯ

Б. И. ЛОСЕВ и Ю. И. ЗАХАРОВА

ВЛИЯНИЕ ХЛОРНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 29 IV 1957)

На полимеризацию этиленовых производных оказывают большое влияние любые примеси: одни из них ускоряют полимеризацию, другие, на-

оборот, тормозят ее, увеличивая индукционный период $({}^1,{}^2)$.

Нам для работы требовались большие количества стирола, содержащего инимальные количества влаги. В качестве ссущителя мы выбрали безводный перхлорат магния («ангидрон»), предложенный в 1922 г. Виллардом и Смитом (3) в качестве осущающего агента. Однако в стироле, находившемся над безводным перхлоратом магния при 10°, был обнаружен полистирол. Полимеризующая способность перхлората магния была обнаружена Цилли и Фостером (4), применявшими его также для осушки стирола.

Мы решили проверить этст факт и выяснить влияние некоторых других ерхлоратов (бария, калия и аммония) на пслимеризацию стирсла.

Экспериментальная часть

Сначала полимеризация проводилась в запаянных ампулах. Промытый щелочью и дистиллированной водой, а затем хорошо осушенный стирол разгонялся в вакууме.

Фракционированный стирол снова перегонялся в вакууме в ампулы, в которые предварительно были помещены одинаковые весовые количества

перхлората магния, бария или калия

Перхлораты перед употреблением дважды перекристаллизовывались из водных растворов, отсасывались на стеклянных фильтрах, и кристаллогидраты дегидратировались под вакуумом около 0,1 мм рт. ст.

Запаянные ампулы помещались в термостат, нагретый до 80°; через каждый час от начала опыта из термостата вынималась ампула, вскрывалась и анализировалась на содержание полимера коэффициенту преломления. Для определения содержания полистирола в стироле по показателю преломления мы пользовались методом эмпирической катибровочной кривой (5) (см. рис. 1).

Содержание ампулы растворялось в бензоле, и в бензольный раствор при нергичном перемешивании приливался метиловый спирт. Выпавшие белые клопья полистирола промывались неколько раз метиловым спиртом и высушивались под вакуумом до постоянного еса. Средний молекулярный вес по-

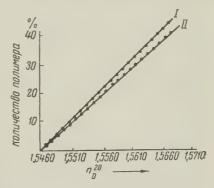


Рис. 1. Калибровочная кривая для растворов полистирола в стироле: I — экспериментальные данные; II — расчетные данные

истирола определялся вискозиметрически, по вязкости бензольного аствора.

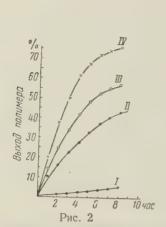
Первые же опыты показали, что перхлораты сокращают индукционный вриод и ускоряют полимеризацию стирола.

Однако полимеризация в ампулах с разными количествами перхлора; тов не показала никакой зависимости между скоростью полимеризации и количеством перхлоратов в полимеризационной смеси.

Мы предположили, что зарождение начальных активных центров проис

ходит на поверхности перхлоратов, т. е. гетерогенно.

Если исходить из этого предположения, то станет понятным, почем при разных количествах перхлоратов наблюдается одинаковая полимери; зующая способность их: перхлораты почти нерастворимы в стироле и плюбом количестве лежат на дне ампулы плотным слоем, имея примернующинаковую поверхность соприкосновения со стиролом.



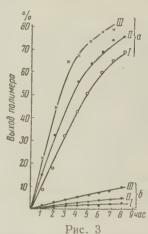


Рис. 2. Кинетика полимеризации стирола в присутствии перхлората магния при 80°) I — чистый стирол, II — $0.25\cdot10^{-2}$, III — $0.5\cdot10^{-2}$, IV — $1.0\cdot10^{-2}$ Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола в присутствии перхлората магния (а от температуры, δ — полимеризация чистого стирола; I — 70° , II — 80° , III — 90° (

Поэтому в дальнейшей работе мы использовали метод, описанный Шостаковским Шишковым и Нетерман (⁶).

Полимеризация проводилась в токе инертного газа в реакционном со суде, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром готростком для отбора проб.

Кинетическая кривая снималась следующим образом.

Через определенные промежутки времени после начала нагревания смеси стирол + перхлорат из реакционного сосуда отбиралась проба (0,2 мл), загружалась в центрифужную пробирку и освобождалась центрифугированием от прехлората.

Затем определялся коэффициент преломления n_D^{20} раствора, находящегося над осадком, и по калибровочной кривой определялся выход поли-

мера

Полимер из раствора осаждался метиловым спиртом; вязкость опреде-

лялась в бензольном растворе.

Данные опытов показали, что перхлораты не только сокращают индукционный период, но и увеличивают скорость полимеризации. Полимеризация с перемешиванием показала, что с увеличением количества перхлоратов в полимеризационной смеси увеличивается скорость полимеризации (рис. 2, 3).

На начальной стадии полимеризации стирола в присутствии перхлоратов калия, бария и аммония скорость оказалась прямо пропорциональной концентрации мономера и концентрации катализатора.

Общая скорость полимеризации в данном случае описывается уравне

нием:

$$\omega_n = K[M][C] + \beta[M],$$

где K - константа скорости, зависящая от катализатора; β — константа

$$\frac{dM}{d\tau} = K[M][C] + \beta[M].$$

Для перхлората калия при 80° значение K оказалось равным $11,5\cdot 10^{-4}$ ноль мин, для перхлората бария

 $R \cdot 10^{-4}$, для перхлората магния $3.56 \cdot 10^{-2}$ л/моль \cdot мин.

В присутствии перхлората магния полимеризация стирола протекала со оростью, сильно превышающей скорость полимеризации в присутствии угих перхлоратов. Зависимость скорости полимеризации от концентрации охлората магния оказалась иной, чем при применении других перхлорава.

Термический коэффициент оказался равным в случае применения пертората калия и аммония 1,6; перхлората бария 2,56, перхлората магния

15. Графически была определена энергия тивации полимеризации стирола в присутвии перхлоратов (рис. 4); она оказалась ньше, чем энергия активации термической лимеризации стирола в отсутствие перхлотов: для $KClO_4$ 11730 кал/моль, для H_4ClO_4 14300 кал/моль, для Ba (ClO_4)2870 кал/моль.

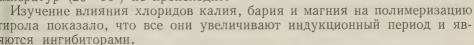
С увеличением количества перхлоратов в лимеризационной смеси молекулярный вес лученного полимера снижается. Полимериция стирола в присутствии перхлоратов

иеет цепной механизм.

Анализ полимера показал, что он состоит еликом из углерода и водорода, отвечая ормуле $(C_8H_8)_n$ (определялся элементарный остав полимера и исследовались спектры оглощения полистирольных пленок в инракрасной области).

Разложения перхлоратов калия, бария и агния в стироле в области изучаемых нами

емператур (20—90°) не происходит.



Из изложенного следует, что в случае применения перхлоратов калия бария, очевидно, имеет место так называемый гетерогенно-гомогенный кализ, т. е. возникновение активных центров происходит на поверхности ерхлората с образованием комплекса, а рост макромолекул происходит

массе мономера, т. е. гомогенно. Перхлорат магния является более сильным катализатором, чем остальные сименяемые нами перхлораты. Здесь, по-видимому, кроме гетерогенного атализа имеет место и ионная полимеризация: полимеризация стирола сотекает, хотя и медленно, и при сравнительно низких температурах; мпературный коэффициент реакции невелик (1,15); молекулярный вес одимеров, полученных в присутствии перхлората магния, низок и почти е зависит от количества перхлората. Независимость молекулярного веса одимера от количества перхлората магния указывает на отсутствие в этом соцессе рекомбинационного механизма обрыва цепей, характерного для адикальной полимеризации.

Действие перхлората магния на реакцию полимеризации стирола, отчиное от действия остальных перхлоратов, может быть обусловлено его

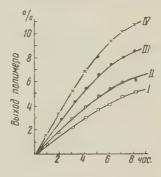


Рис. 4. Кинетика полимеризации стирола в присутствии перхлората калия при 80° : I — полимеризация чистого стирола; II — концентрация перхлората $0.5\cdot 10^{-2}$ мол. на 1 моль стирола; III — $1\cdot 10^{-2}$ мол. на 1 моль стирола; IV — $2\cdot 10^{-2}$ мол. на 1 моль стирола

чрезмерной гигроскопичностью. Гарантировать абсолютное отсутство

следов влаги в ангидроне мы не можем

С. С. Медведев (⁷), а также Эванс и Поляни (⁸) считают, что для в буждения ионной полимеризации достаточно следов влаги. Кроме то известно, что в перхлоратах возможно наличие следов хлорной кислопот которых очень трудно освободиться.

U в том, и в другом случае возбудителем полимеризации может являть ион водорода H^+ , а полимеризация может протекать по так называемог

карбониевому механизму.

Таблица 1
Молекулярные веса полистиролов, полученных в присутствии перхлоратов при 80°

New TII	Перхлорат	Количество перхлора- та, мол. на 1 моль стирола	Молеку- лярный вес полимера (<i>M</i>)	Степень полимери- зации (<i>n</i>)
1 2 3 4	— Калий хлорнокис- лый	$ \begin{vmatrix} $	184000 168250 158260 143210	1770 1618 1522 1377
5 6 7	Аммоний хлорно- кислый	$ \begin{array}{c c} 0, 5 \cdot 10^{-2} \\ 1, 0 \cdot 10^{-2} \\ 2, 0 \cdot 10^{-2} \end{array} $	129510 106540 107680	1245 1024 1035
8 9 10	Барий хлорнокис- лый	$ \begin{array}{c c} 0, 5 \cdot 10^{-2} \\ 1, 0 \cdot 10^{-2} \\ 2, 0 \cdot 10^{-2} \end{array} $	125920 117450 109030	1211 1129 1048
11 12 13 14	Магний хлорно- кислый	$ \begin{vmatrix} 0,125.10^{-2} \\ 0,25\cdot10^{-2} \\ 0,5\cdot10^{-2} \\ 1,0\cdot10^{-2} \end{vmatrix} $	9620 10050 10890 3060	92 96 104 30

Предполагаемый механизм авторы не считают ни строго доказанным, и однозначным.

Выводы. 1. Исследовано влияние хлорнокислого калия, аммонибария и магния на полимеризацию стирола при 20, 40, 70, 80 и 90°. Обнружено, что вышеупомянутые перхлораты являются катализаторами реации полимеризации стирола.

2. При исследовании кинетики полимеризации стирола в присутстви перхлората калия, аммония и бария установлено, что скорость процес

удовлетворительно описывается уравнением:

$$\frac{dM}{d\tau} = K[M][C] + \beta[M].$$

3. В случае применения перхлоратов калия и бария имеет место, п

видимому, так называемый гетерогенно-гомогенный катализ.

4. При применении перхлората магния скорость полимеризации пропорциональна концентрации перхлората магния при его содержании бол 0,125 моль/моль стирола.

Поступило 29 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Кор шак, Методы высокомолекулярной органической химии, **1**, Изд. А СССР, 1953. ² А. Я. Павлушина, М. В. Поляков, ДАН, **63**, 297 (1948 ³ Н. Willard, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2255 (1922). ⁴ N. Zille G. L. Foster, Nature, **160**, 131 (1947). ⁵ А. Вайсбергер, Физические методы в оргинической химии, **1**, ИЛ, 1950. ⁶ М. Ф. Шостаковский, В. П. Шишко В. А. Нетерман, Сборн. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединени Изд. АН СССР, 1952. ⁷ А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Исследовани в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 59. ⁸ А. G. E van Polany, J. Chem. Soc., **1947**, 252.

ХИМИЯ

Н. А. НЕЧИТАЙЛО, Л. М. РОЗЕНБЕРГ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА и академик А. В. ТОПЧИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ H-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ \mathbf{C}_{20} — \mathbf{C}_{30} И \mathbf{C}_{30} — \mathbf{C}_{32}

За последнее десятилетие природные нефтяные парафины подвергаись всестороннему изучению химическими и физико-химическими методами. ірименение классических приемов органической химии, в сочетании с ентгеновским, дифференциально-термическим, масс-спектрометрическим др., позволило выяснить, что углеводороды, входящие в нефтяные паафины, неоднородны по своей химической природе. Главную часть их эставляют нормальные длинноцепочечные углеводороды от $C_{17}A_{36}$ и выше, меньшем количестве находятся разветвленные углеводороды, цикло-

арафины и алкил-бензолы (1^{-4}) .

Промышленное использование нефтяных парафинов для органического интеза в значительной степени затрудняется отсутствием совершенных ветодов разделения углеводородов на вышеуказанные типы. Вместе с тем, ля решения ряда вопросов, связанных как с разработкой методов раздения твердых нефтяных парафинов, так и с идентификацией и установленем степени чистоты выделенных и синтезированных углеводородов, ребуется глубокое изучение свойств индивидуальных н-парафинов, а акже изучение взаимодействия их друг с другом и с углеводородами других лассов.

Ряд бинарных систем μ -парафинов с длинными цепями изучали Пайпер сотрудники (5), Мази (6), Сейер (7,8), Смит (9), Юганова (10) и др.

Теоретическое обобщение имеющегося экспериментального материала о бинарным системам *н*-парафиновых углеводородов было сделано

3. М. Кравченко (¹¹).

Однако исследованные до сих пор бинарные системы н-парафинов с линными цепями не охватывают всего диапазона компонентов, входящих состав нефтяных парафинов. Причина этого заключается, по-видимому, тех больших трудностях, с которыми приходится сталкиваться исслеователям при получении индивидуальных длинноцепочечных парафинов ысокой степени чистоты.

Невозможность полного удаления примесей из *н*-парафиновых углевоородов и наличие разнообразных фазовых превращений в твердом состоячии (5, 12-16) чрезвычайно осложняет интерпретацию данных, полученных лассическими методами физико-химического анализа. Почти отсутствуют анные о взаимодействии *н*-парафинов с углеводородами других классов.

В настоящей статье излагаются результаты исследования диаграмм сотояния бинарных систем μ -парафинов: $C_{20}H_{42}-C_{30}H_{62}$ и $C_{30}H_{62}-C_{32}H_{66}$ ифференциально-термическим и микроструктурным методами. В литерауре мы не нашли сведений об этих системах.

Эйкозан и триаконтан были получены электросинтезом по Кольбе ⁷, ¹⁸). Дотриаконтан синтезировался по Вюрцу. Синтезированные угле-

водороды очищались многократной перекристаллизацией из ряда раствой телей. Конечьый продукт перекристаллизовывался из этилового спира

n-Эйкозан. Найдено %: С 84,76; 84,80; Н 15,24; 15,20 $C_{20}H_{42}$. Вычислено %: С 85,00 H 15,00 n-Т риаконтан. Найдено %: С 85,34; 85,38; Н 14,75; 14,67 $C_{30}H_{62}$. Вычислено %: С 85,20: Н 14,80 n-Дотриаконтан. Найдено %: С 85,28; 85,24; Н 14,70; 14,80 $C_{32}H_{66}$. Найдено %: С 85,26; Н 14,77

Степень чистоты углеводородов, любезно определенная Н. И. Ляшкев чем на прецизионной термографической установке, была следующей: э козана 99,14 мол. %, триаконтана 98,88 мол. %и дотриаконтана 99,78 мол. %

Кривые нагревания и охлаждения записывались с помощью фоторего стрирующего пирометра Курнакова. Применялась дифференциальная пли тино-золотопалладиевая термопара с сечением проволск 0,2 мм. Навеси при записи термограмм составляла 0,05 г. Для наблюдения микростругуры применялась установка, состоящая из микроскопа, нагревательно охлаждающего столика и термопары (19).

По кривым нагревания были определены температуры плавления и полу

морфного превращения углеводородов.

	Т. превр., С.	Т. пл., С
Эйкозан	нет	37,5
Триаконтан	59,0	66,2
Дотриаконтан	64,0	69,5

Весьма близкое совпадение приведенных выше температур плавления в особенности температур полиморфных превращений с литературными даниными $(^{5},^{12^{-16}})$ также свидетельствует о достаточно высокой степени чистоты углеводородов.

В табл. 1 приведены температуры фазсвых изменений в системе μ - $C_{20}H_{42}$ -

 μ - C_{30} H_{62} , а на рис. 1 представлена ее диаграмма состояния.

Таблица 1 Результаты термического анализа системы $C_{20}H_{42}-C_{80}H_{63}$

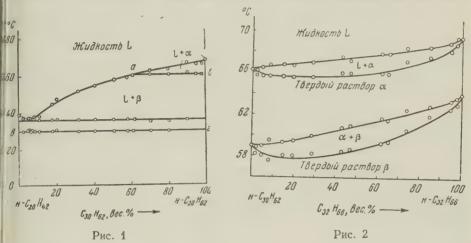
			Тємпєратура, °C Температура,				ypa, °C				
Ne cmeck	C ₃₀ H ₆₂ , Bec. %	кристаллизация избыточного компонента	полиморфное превращение	кристаллизация эвтектики	фазовый переход ниже кристалли- зации эвтектики	N cmecu	С20 Н62, вес. %	кристаллизация избыточного компонента	полиморфное прсвращение	кристаллизация эвтектики	фазовый переход ниже кристалли- зации эвтектики
1 2 3 4 5 6 7 8 9	2,00 4,70 5,00 6,40 7,00 8,00 10,90 17,60 20,0 31,90	36,5 37,0 44,0 46,0 50,2		36,0 35,5 36,0 36,0 36,5 35,5 35,5 35,5 35,5	29,0 29,5 30,0 29,0 30,0 29,0 29,0 29,0 30,0 29,0	11 12 13 14 15 16 17 18	40,70 50,50 58,00 61,10 70,00 80,00 90,00 95,00 98,00	53,1 56,5 57,5 59,0 61,0 62,0 65,0 64,2 64,5	59,0 59,0 59,5 58,5 58,5	35,5 35,5 35,5 35,5 34,5 34,5 35,0	29,0 29,0 29,0 29,0 29,0 29,5 —

Система является эвтектической. Ро всех смесях, содержащих от 61,0 до 100% триаконтана, на кривых нагревация и охлаждения ссвершенно четко обнаруживался эффект, соответствующий полиморфному превращению дан-

ого углеводорода. Величина эффекта, как и следовало ожидать, возрагала по мере увеличения в смесях процентного содержания триаконтана. а диаграмме состояния полиморфному превращению триаконтана соответ-

вует линия аб.

Эвтектика системы имеет состав 93,0 вес. % эйкозана и 7,0 вес. % триаконана и лежит при температуре 35,5°С. В смесях, содержащих 95,0 и 98,0% онаконтана, на термограммах отсутствует эффект, соответствующий криталлизации эвтектики, но ее выделение наблюдалось при рассмотрении икропрепаратов в поляризованном свете. Линия ликвидуса, характериующая выпадение первичных кристаллов эйкозана, проведена пунктиром, ак как на дифференциальных кривых, эффект, соответствующий кригаллизации избыточного С20 Н42, сливался с эффектом кристаллизации эв-



^Рис. 1. Диаграмма состояния системы μ - $C_{20}H_{62}$ — μ - $C_{20}H_{62}$; a— b— обратимое полиморфое превращение μ - $C_{20}H_{62}$; b— c— предполагаемое необратимое превращение μ - $C_{20}H_{42}$ (наблюдается только при охлаж дении)

Рис. 2. Диаграмма состояния системы μ - $C_{30}H_{62}-\mu$ - $C_{32}H_{66}$

гектики, вследствие близости температур обоих процессов. Необходимо тметить, что на кривых охлаждения смесей данной системы, при темперауре 29—30°, т. е. ниже температуры кристаллизации эвтектики, наблюался фазовый переход, тепловой эффект которого закономерно возрастал по мере увеличения процентного содержания эйкозана в смесях (рис. 1. иния вг). Однако этот эффект совершенно отсутствовал на кривых нагрезания. На основании наблюдения микроструктуры препаратов на нагревательно-охлаждающем столике в поляризованном свете, можно предполаать, что отмечаемый фазовый переход при 29—30° относится к категории необратимых превращений, которые наблюдаются у н-парафиновых углеодородов и их производных с умеренной длиной цепи (меньше 22 углеродных атомов), содержащих примеси (15 , 20). Однако в отличие от опубликоанных данных, наблюдаемый фазовый переход, хотя и является несбраимым, но по-видимому, не относится к медленным превращениям, проис-ОДЯЩИМ при хранении препаратов, так как кривые нагревания записыались немедленно после записи кривой охлаждения и тем не менее, соотетствующий эффект отсутствовал на кривых нагревания. Все же окончаельного суждения о природе фазового превращения при 29—30° на осноании термического и микроструктурного анализов сделать нельзя. Неободимо, по-видимому, рентгеноструктурное изучение, а также комплексное етальное исследование полиморфизма $C_{20}H_{42}$, как максимально очищеного, так и содержащего примеси. Для чистого эйкозана обратимых полиорфных превращеиий не наблюдалось, что соответствует предположению

Гоффмана (15) о существовании вращательных переходов у индивидуальныя н-парафиновых углеводородов, содержащих лишь 22 и большее числ углеродных атомов в цели.

 \dot{B} табл. 2 приведены данные термического изучения системы μ - $C_{30}H_{62}$ –

н-С32 Н66 и на рис. 2 представлена ее диаграмма состояния.

~			Темпера	атура, •			%		Температ	rypa, °C	
Ne cmecu	CsaHee Bec. %	начало крис- таллизации	конец кри-	начало пре- вращения	конец пре- вращения	№ смеся	CasHee, Bec.	начало кри- сталлизации	конец кри- сталлизации	начало пре- вращения	конец пре-
1 2 3 4 5 6 7	98,00 95,00 85,00 74,33 65,00 62,43 47,43	69,5 69,0 68,6 68,5 67,9 67,9 67,2	68,8 68,2 67,6 67,6 66,0 66,0	63,6 63,3 62,9 62,5 61,5 61,6 60,9	63,0 62,6 61,9 60,5 59,5 59,2 58,7	8 9 10 11 12 13 14	42,85 29,04 20,00 15,00 8,40 4,90 2,00	67,6 67,0 66,6 66,7 66,8 66,4 66,1	66,0 65,6 65,5 65,6 65,6 65,6 65,7	60,7 60,0 59,4 59,3 59,5 58,9 58,8	58,4 58,2 58,0 58,0 57,6 58,0 58,0

Выделяющиеся из расплава α -модификации триаконтана и дотриаконтана образуют непрерывный ряд твердых растворов. По мере понижения темпрературы α -твердый раствор переходит в β -твердый раствор, который образован полиморфными модификациями углеводородов, устойчивыми нижиточки перехода.

Поступило | 19 IX 1956 |

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. A Brown, F. M. Mefpofder, T. S. Joung, Petrol. Proc., 7, 204 (1952) ² M. J. O'Neal, jr., T. P. Weir. jr., Anal. Chem., 23, 830 (1951). ³ W. R. Turner, D. S. Brown, D. V. Harrison, Ind. and Eng. Chem., 47, 6, 1219 (1955). ⁴ R. W. Moulton, V. K. Loop, Petrol. Reiin., 24, 4, 161 (1945). ⁵ S. H. Pi'lper, A. C. Chibnall et al., Biochem. J., 25, 2072 (1931). ⁶ W. M. Mazee, J. Inst. Petr. 35, 97 (1949). ⁷ W. F. Seyer, R. Fordyce, J. Am. Chem. Soc., 58, 2029 (1936). ⁸ W.F. Seyer, J. Am. Chem. Soc., 60, 827 (1938). ⁹ J. C. Smith, J. Chem. Soc., 1932, 737 ¹⁰ C. A. Юганова, Термический метод определения чистоты и диаграммы состояниряда н-парафиновых углеводородов от С₆Н₁₄ до С₂₀Н₄₂, Кандидатская диссертация, Центр научно-исслед. инст. авиац. топлив и масел, 1950. ¹¹ В. М. Кравченко, Сборн работ по физ. химии, Изд. АН СССР, 1947. ¹² А. Muller, W. B. Saville, J. Chem. Soc., 127, 599 (1925). ¹³ А. Muller, Proc. Roy. Soc., A, 127, 805 (1930) ¹⁴ А. Muller, Proc. Roy. Soc., A, 138, 514 (1932). ¹⁵ J. D. Hoffman, B. F. Decker, J. Phys. chem., 57, 520 (1953). ¹⁶ W. M. Mazee, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 67, 197 (1948). ¹⁷ J. Petersen, Zs. Phys. chem., 33, 99 (1900). ¹⁸ J. Petersen, Zs. Elektrochem., 12, 141 (1906). ¹⁹ Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, Г. Г. Цуринов, Изв. Сект. физ.-хим. анал., 25, 41 (1954). ²⁰ D. G. Коlр, E. S. Lutton, J. Am. Chem. Soc., 73, 5593 (1951).

ХИМИЯ

О. А. РЕУТОВ, И. П. БЕЛЕЦКАЯ и Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО УГЛЕРОЛНОГО АТОМА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 15 III 1957)

А. Н. Несмеяновым, С. С. Поддубной и одним из нас (1) на примере диаереомерных l-ментиловых зфиров lpha-броммеркурфенилуксусной кислоты ло установлено, что симметризация ртутноорганических солей аммиаком

едставляющая собой реакцию электрофильного замещения у насыщенго углеродного атома, протекает с сохранением стереохимической конфирации. Такие же результаты получили впоследствии Крам $(2)^*$, а также инштейн c сотрудниками (3) при изучении других реакций электрофильного мещения у насыщенного углеродного атома.

1 Хьюдж и Ингольд, основываясь на аналогии с механизмами $S_N 1 - S_N 2$ уклеофильного замещения, предположили (4), что в случае электрофилього замєщения сохранение конфигурации будет иметь место при механизме

1, а обращение — при механизме S₁2.

Нам, однако, представлялось а ргіогі мало вероятным протекание рекции симметризации α-броммеркурфенилуксусных эфиров через стадию возикновения аниона (см. формулу I) как кинетически независимой частицы (меанизм S_{1} 1), т. к. в таком случае следовало бы ожидать

е сохранения конфигурации у углеродного атома, рацемизации вследствие сопряжения свободной элекоонной пары с т-электронами карбонильной груп-

ы. В связи с этим мы предприняли изучение кинетики рассматривае-

ой реакции.

Исследование кинетики реакции симметризации проводилось на примеax этилового и l-ментилового эфиров lpha-броммеркурфенилуксусной кислоты, ричем в случае l-ментилового зфира кинетика реакции изучалась на приере смеси диастереомеров и одного из диастереомеров с т. пл. 156° (из пирта) $[\alpha]_D^{18} = -90^\circ$; C = 0.58972; l = 1.9; $\alpha = -1^\circ$.

Для изучения порядка реакции по исходному вешеству R₁R₂R₃C — HgX ами был использован метод, в основу которого положен принцип нефелоетрии. Фотоэлемент фиксировал изменение количества проходящего света ходе реакции в результате выпадения осадка (NH3)2 · HgBr2 по уравнению:

$$2R_1R_2F_8C - HgBr + 2NH_8 \rightarrow (R_1R_2F_8C)_2Hg + HgBr_2 \cdot (NH_8)_2$$

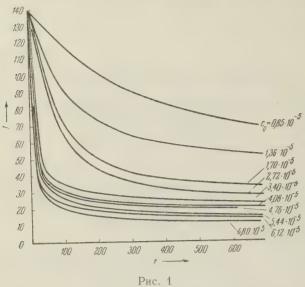
($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = COOC_2H_5$ или $COOC_{10}H_{19}$).

пыты ставились при одной и той же интенсивности источника света.

Реакция велась в абсолютном хлорсформе сухим аммиаком при комнатой температуре. Она проводилась при больших разбавлениях, что предотвицало агрегацию выпавшего осадка. Дополнительно было проверено, что ыпавший осадок не содержит исходного и конечного продуктов. Взвешива-

^{*} В ряде изученных им реакций Крам констатировал также и обращение конфигура-

нием выпавшего осадка в момент окончания реакции для случаев концентрации вещества $6.8\cdot 10^{-5}$ и $3.4\cdot 10^{-5}$ моль/мл и концентрации аммигм $1\cdot 10^{-3}$ моль/мл было установлено, что его количество соответствует стех:



метрическому, а следо тельно, реакция доходит конца. При меньших кончествах аммиака реакца до конца не доходит.

Для обоих меркури ванных эфиров (этилового) ментилового) реакция им второй порядок по веще ву, который вычисляе как по начальным конц трациям С и сследуем вещества, так и по ходу нетической кривой. Симетризация ментилово эфира протекает с меньит скоростью, чем этилово

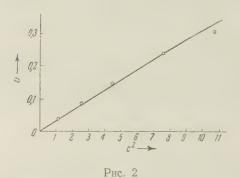
Реакция проводила при различных концентациях этилового эфира оброммеркурфенилуксусн

кислоты. $C_0 \cdot 10^5$ моль/мл: 6,8; 6,12; 5,44; 4,76; 4,08; 3,40; 2,72; 1,1,36; 0,85 и концентрации аммиака $1 \cdot 10^{-3}$ моль/мл. На рис. 1 приведея кривые I = f(t), где I — количество света, проходящее через систему.

этих условиях реакция доходит до конца, поэтому мы получили возможность проградуировать кривые I=f(t) по концентрациям, учитывая, что при одинаковом количестве проходящего света количество вы-

Таблица 6,80 2,72 $C_0 \cdot 10^5$, моль/мл 5,44 3,40 τ1/2 CeK. 136 190 400 40C k_2 , мл/моль сек 110 100 100 90 140 $K_{\rm cp} \sim 110$

павшего осадка также одинаково. Это позволило нам вычислить костанту скорости реакции, которая является константой реакции в рого порядка. $K_2 = \frac{1}{C_0 t} \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$. C — концентрация вещества в моме времени t; $K_2 = K'(\mathrm{NH}_3)^2$, как будет показано ниже.



В табл. 1 приведены исходные кодентрации вещества, соответствующим периоды полураспада и значет константы скорости реакции.

Второй частью работы явили установление порядка реакции второму компоненту — аммиаку.

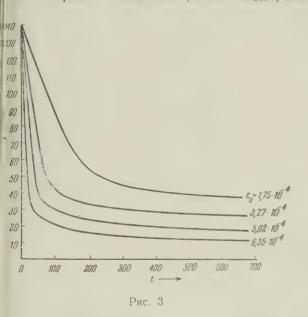
Метод определения порядка рещии путем изменения начальной к центрации одного из компонен оказался непригоден для определен порядка реакции по аммиаку, так к варьировать концентрацию аммиа

можно только в сторону ее уменьшения из-за плохой растворимости исх ного вещества в хлороформе. При меньших же концентрациях амми: реакция не доходит до конца. Кроме того, концентрация осадка в этих ловиях (при концентрации аммиака меньшей, чем концентрация вещести меньше той, которая соответствует порогу коагуляции.

При установлении порядка по аммиаку, во-первых, было определено ехиометрическое количество аммиака, расходуемое в реакции, по пересду его давления до и после реакции. Было показано, что на 1 моль веще-

ва идет 1 моль аммиака. Во-втоих, была измерена скорость расда аммиака в ходе реакции при зличных его начальных конценвациях и определенной исходной энцентрации вещества; при этом ми был использован следующий очем: в эвакуированный реакционый сосуд подавался аммиак пол

тределенным давлением, затем заливалось вещество в хлороформе. Реакия останавливалась прибавлением избытка HCl^* , который затем оттитроывался. Реакция доходила до конца за несколько суток. Исходные коичества брались: вещества $1,36\cdot 10^{-3}$ моля, аммиака C_0 (3,28; 2,76; 2,12;



 $1,60; 1,07) \cdot 10^{-3}$ моля. Если изменение концентрации аммиака за первые 0,5 часа принять за начальную скорость реакции (что возможно с достаточной степенью точности, так как реакция заканчивается за несколько суток), то легко убедиться в том, что начальная скорость расхода аммиака прямо пропорциональна квадрату его исходной концентрации (табл. 2, рис. 2).

Таким образом, из ученная нами реакция симметризации ртутноорганических солей под действием аммиака имеет второй порядок по

еществу и второй порядок по аммиаку.

В том случае, когда опыты проводилсь при различных концентрациях ммиака, меньших $1,0\cdot 10^{-3}$ моль/мл, но всегда превышающих концентрацию тутноорганического вещества, реакция шла не только с различной скоротью, но и на различную глубину. На рис. З приведены кривые I=f(t)ля концентрации вещества $6,8\cdot 10^{-5}$ моль/мл и концентрации аммиака C_0 : 6,35; 5,02; 3,27; 1,75) $\cdot 10^{-4}$ моль/мл. Реакция заканчивается при различном оличестве использованного вещества.

Эти данные позволяют предполагать, что рассматриваемая реакция сим-

етризации обратима**.

Подтверждение наличия обратимости дает изучение влияния добавок имметричного продукта ($R_1R_2R_3C$) $_2$ Hg, образующегося в ходе реакции. еакция проводилась при исходной концентрации вещества $6.8 \cdot 10^{-5}$ моль/мл, ммиака $1 \cdot 10^{-3}$ моль, мл и концентрации добавок C (0,48; 0,96; 1,92) $\cdot 10^{-5}$ оль/мл. Обнаружено, что добавки конечного продукта замедляют скорость

** Аналогичные результаты приводит Уитмор для реакции симметризации ртутноор-

нических соединений йодистым калием (5).

 $[*]v_{0,5}$ — количество исходного вещества в молях, прореагировавшее за 0,5 часа.

^{*} Применяемая разбавленная HCl (0,149 N) ни с исходным, ни с конечным ртутноорническими соединениями не реагирует.

реакции. На рис. 4 приведены кривые I = f(t), иллюстрирующие это вли

Полученные нами данные для симметризации ртутноорганических солод действием аммиака позволяют предложить следующий двухстадийным механизм реакции:

1:
$$2R_1R_2R_3C - HgBr \Rightarrow R_2 - C \cdots HgBr \Rightarrow R_3 + Hg \cdots B_1 + Hg Br$$
 $R_3 + Hg \cdots B_1 + Hg Br$ $R_4 + Hg Br$ $R_5 + Hg Br$ $R_6 + Hg Br$ $R_7 + Hg Br$ $R_8 + Hg Br$ R

II. HgBr₂ + 2NH₃ \Longrightarrow HgBr₂(NH₃)₂

I (обратимая) стадия представляет собой реакцию электрофильнов замещения у насыщенного углеродного атома. Во II стадии*** а

миак связывает HgBr₂ и сдвига правновесие I вправо.

Результаты изучения стере химии и кинетики симметризаци ртутноорганических солей позволяют нам впервые констатироват бимолекулярный механизм (S. реакции электрофильного замещим у углеродного атома, протектыщей с сохранением стереохимической конфигурации.

Авторы выражают благодарност проф. Н. М. Эмануэлю и проф. В. В. Воеводскому за участие обсуждении этой работы.

[Московский государственный университет чим. М. В. Ломоносова

Рис. 4

Поступило 22 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

'A. H. Hесмеянов, O. A. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН, 88, 479 (1953) Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 850. ² D Сгат, Stereochemical Courses Avalable to the SE Reaction at Saturated Carbon (Доклад на XIV Международном конгрессе теорет. и прикладной химии. Цюрих, 1955). ³ S. Winstein, T. G. Iraylor, C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., 77 3741 (1955). ⁴ E. D. Hughes, C. K. Ingolo J. Chem. Soc., 1935, 244. ⁵ F. Witmore, J. Am. Chem. Soc., 55, 1128 (1933). ⁶ H. Gaudechon, Ann. Phys. Chim. (8), 22, 215 (1911).

** Состав образующегося комплекса бромной ртути с аммиаком, по нашим данным данным ряда других авторов (в), может колебаться в зависимости от условий реакции.

*** II стадия реакции симметризации также, по-видимому обратима, так как глубин

тет П стадия реакции симметризации также, по-видимому, обратима, так как глубин превращения исходного вещества существенно зависит от количества избыточного аммиака.

^{*} Из факта существования равновесия I вытекает, что не только реакция симметризации, но и обратная реакция ($R_1R_2R_3C)_2Hg+HgBr_2\to 2R_1R_2R_3C-HgBr$, представляюща еобой также процесс электрофильного замещения у насыщенного углеролного атома, также по-видимому, должна протекать с сохранением стереохимической конфигурации. Действительно, вопреки нашему первоначальному мнению (1), реакция ментилового эфира α -меркур-бис-фенилуксусной кислоты с $HgBr_2$ в ацетоне на холоду, как показано нам с У Ян-Цеем, протекает с сохранением конфигурации. Рацемизация, констатированная пр проведении этой реакции при 56° , обусловлена вторичными процессами.

КИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕНОЛИЗ ГОМОЛОГОВ ФУРАНА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В 1923 г. Кауфман и Адамс (1) применили платиновый катализатор, пропотированный солями железа, для гидрирования фурфурола и некоторых
то производных в жидкой фазе при обыкновенной температуре. Авторы
ашли, что в этих условиях основной реакцией является гидрогенизация
войных связей в фурановом цикле, в результате чего образуются прозводные тетрагидрофурана. Однако при гидрировании фурфурола, вместе
тетрагидрофуриловым спиртом, получались в небольшом количестве
гродукты гидрогенолиза фуранового цикла по С—О-связям — пентаниолы-1,2, и 1,5- и н-амиловый алкоголь. Образование этих соединений,
то мнению авторов, не может проходить через стадию тетрагидрсфурилотого спирта, так как последний в условиях проведения эксперимента не
подвергается гидрогенолизу в заметных количествах.

Пирс и Адамс (2) исследовали гидрирование этил- и бутилфурилкарбиголов в описанных выше условиях и пришли к аналогичным результатам: громе алкилтетрагидрофурилкарбинолов получались продукты расщепле-

ия цикла — алкандиолы и алканолы.

Смит и Фуцек (3), изучая гидрирование фурана и его ближайших гомоловов, а также фурилового спирта и пирослизевой кислоты в жидкой фазе присутствии платинового катализатора Адамса при повышенных температурах, нашли, что основной реакцией в этих условиях является гидрогелолиз цикла по эфирной связи, приводящий к образованию соединений лифатического ряда. Было установлено, что характер боковсй группы при прочих одинаковых условиях оказывает решающее влияние на направление гидрогенолиза фуранового цикла. Так, сильван и фуриловый пирт расщепляются по С—О-связи 1—5 с образованием соответственно пентанола-2 и пентандиола-1,2, а гидрогенолиз цикла в молекуле пирогизевой кислоты проходит по эфирной связи, смежной с карбсксильной группой (связь 1—2). Относительно механизма гидрогенолиза фуранового цикла Смит и Фуцек, в результате сравнительного изучения гидрогенома фурана и тетрагидрофурана, пришли к тем же выводам, что и Кауфиан и Адамс.

Гидрогенолиз гомологов фурана в жидкой и паровой фазах протекает различным образом. При гидрировании сильвана на хромите меди в жидкой фазе под давлением водорода фурановый цикл расщепляется почти в равной степени по С—О-связям 1—2 и 1—5 (4). В паровой фазе на нижелевом (5) и медном (6) катализаторах фурановый цикл в сильване расцепляется только в направлении С—О-связи, не смежной с боковой

руппой.

Весьма своеобразно протекает гидрогенолиз гомологов фурана в паровой фазе на скелетном Ni—Al-катализаторе (7). Этот последний, в отличие от других катализаторов, обладает замечательной способностью проводить сидрогенолиз фуранового цикла как по С—О-, так и по С—С-связям (так

называемый «сопряженный» гидрогенолиз), вследствие чего из гомолого фурана образуются алифатические спирты и кетоны с укороченной углу родной цепью. Все гомологи фурана, имеющие алкильный или алкенилный заместитель в α-положении, претерпевают гидрогенолиз в трех в правлениях, как это видно из нижеследующей схемы:

Реакция гидрогенолиза гомологов фурана на Ni—Al-катализаторе ст новится преобладающей при температурах выше 150°. Ниже этой температуры алкилфураны с высокими выходами превращаются в соответс вующие алкилтетрагидрофураны. Направление гидрогенолиза цикла α-алкилфуранах существенным образом зависит от температуры. При 17 и более низких температурах фурановый цикл расщепляется почти исключительно в направлении I и II, а при более высокой температуре — такли в направлении III. При этом относительная устойчивость углерод — углеродных связей 3—4 и 4—5 в зависимости от температуры изменяется в обратном порядке: с повышением температуры стабильность связи 4—увеличивается, а связи 3—4 — уменьшается. Как и на платиновом катлизаторе, гидрогенолиз фуранового цикла в присутствии скелетного Ni — д-катализатора не проходит через стадию гидрирования двойных связе в цикле, так как гомологи тетрагидрофурана в сравнимых условиях гидр рования оказываются более устойчивыми, чем алкилфураны (8).

Такой механизм гидрогенолиза фуранового цикла, по-видимому, следуссичтать общим, поскольку и на других катализаторах (хромит меди (4 никель (5)) наблюдается такая же относительная устойчивость фурановог

и тетрагидрофуранового колец.

Указанные выше исследования позволяют сделать вывод, что гидрого полиз фуранового цикла зависит в общем случае от природы катализатор; характера бокового заместителя, температуры и от способа проведени

реакции (жидкая или паровая фаза).

В настоящей работе мы исследовали реакцию гидрогенолиза α -замищенных гомологов фурана в паровой фазе на платине (15%), отложенно на активированном березовом угле. В реакцию были взяты гомологи фуран с длиной боковой цепи от C_1 до C_5 , что позволяло судить о влиянии длинуглеродной цепи боковой алкильной группы на характер гидрогенолиз фуранового цикла. Установлено, что независимо от длины бокового заместителя фурановый цикл в α -алкилфуранах при гидрировании в паровофазе на платинированном угле при 275° полностью расщепляется по C—C связи 1—5, не смежной с боковой группой:

В результате реакции образуются алифатические кетоны с выходами 90—95% от теоретического. При этой температуре в продуктах реакции н удалось обнаружить сколько-нибудь заметного количества алкилтетраги дрофуранов. Однако при более низкой температуре (230°) из катализата полученного гидрированием α - μ -пропилфурана, кроме гептанона-4 быз выделен также α - μ -пропилтетрагидрофуран в количестве 16% от веса ка тализата.

Следовательно, более низкая температура способствует протеканию закции гидрогенизации двойных связей в фурановом цикле, а повышеныя— гидрогенолизу эфирной связи 1—5.

Экспериментальная часть

Катализатор. Активированный уголь пропитывался рассчилиным количеством раствора платинохлористоводородной кислоты и птем восстанавливался водородом в реакционной трубке при 200—250°. катализатор содержал 15% мелкодисперсной Pt.

Исходные вещества. Гомологи фурана синтезировались по

педующей общей схеме:

$$\begin{array}{c|c} CH & RMgX \\ CH & Store \\ CH & CH \\ CH_2CH_2R' \\ CH_2R' \\ CH_2C$$

нистые алкил- и алкенилфураны выделялись из продуктов дегидратации мазгонкой на колонке эффективностью около 40 т. т. Таким путем были получены α-этил-, α-н-пропил-, α-н-бутил и α-н-амилфураны. Чистый сильман был получен из продажного препарата обработкой последнего натрием и разгонкой на эффективной колонке. В табл. І приведены физивеские свойства α-алкилфуранов.

Таблица 1

Гомологи фурана	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Сильван α-Этилфуран α- <i>н</i> -Пропилфу-	63—64/750 91—91,5/750 114—115/745	0,9120 0,9018 0,8876	1,4321 1,4402 1,4395
ран α- <i>н</i> -Бутилфуран α- <i>н</i> -Амилфуран	139,5 —140,2/750 163,6—164/745	0,8877 0,8835	1,4468 1,4512

Условия проведения эксперимента. Гидрирование сомологов фурана проводилось в проточной системе при 275 — 3°. Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 120 см с внутренним диаметром 18 мм. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой в середине слоя катализатора. Исходное вещество подавалось в зону реакции с объемной скоростью 0,1 час⁻¹.

Анализ продуктов реакции. Полученные в результате гидрирования катализаты после высушивания поташом подвергались рекогификации на колонке эффективностью в 40 т. т. Затем кетоны идентифицировались через соответствующие семикарбазоны. В табл. 2 приведены

Таблица 2

Продукты гидрогенолиза	Выход в %	Т. кип., °С	d_{4}^{20}	n_D^{20}	Т. пл. семикарба- зонов, °С
Пентанон-2 Гексанон-3 Гептанон-4 Октанон-4 Нонанон-4	95 90 93 95 92	101—101,5 123—124 142,5—143 166,5 186—187	0,8169 0,8176	1,4135	110 132 95

выходы и физические свойства полученных кетонов и температуры плапления их семикарбазонов.

Выводы

Найдено, что при гидрировании α-алкилфуранов в паровой фазе прадотованном угле происходит селективный гидрогенолю фуранового цикла по С—О-связи 1—5, в результате чего образуются алифитические кетоны с высокими выходами.

Институт органической химпи им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР Поступило 10 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 3029 (1923). ² J. Pirce, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 47, 1098 (1925). ³ H. Smith, J. Fuze J. Am. Chem. Soc., 71, 415 (1949). ⁴ R. Connor, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4687 (1932). ⁵ C. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1313 (1948). ⁶ J. Brenner et al., Англ. пат. 63408 (1950); Chem. Abstr., 49, 1175 (1955). ⁷ N. Chouiki I. Belski, Bull. Soc. Chim., № 11—12, 1556 (1956). ⁸ H. И. Шуйкиг. В. А. Тулупов, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 25, 1175 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. БАҚАҚИН, член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАҚСИН и Е. М. ЧАПЛЫГИНА

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Изучение влияния газов на флотацию несульфидных минералов поволило установить различные адсорбционные и флотационные свойства

Так, в условиях флотации в пульпе при высокой концентрации расворенного кислорода флюорит флотирует и в отсутствие собирателя; барит, аже в максимально насыщенной кислородом пульпе, переходит в пенный

люорита и барита, зависящие от воздействия на них газов (¹).

родукт только при наличии собирателя.

Отмечено, что на барит, подвергавшийся ранее действию кислорода, лительная обработка азотом существенно не влияет — барит устойчиво охраняет первоначально приобретенную флотируемость. Флотационная ктивность флюорита, в отличие от барита, снижается в условиях недотатка кислорода в пульпе, и флотационный эффект достигается тем выше, ем больше концентрация кислорода в растворе. Флюорит после тщательной бработки азотом теряет способность флотировать, а собиратель — закрепяться на минерале.

Исследованиями, выполненными на прецизионной установке, описанной анее (10), на чистых минералах — флюорите Забайкальского месторождения и барите месторождения Туркменской ССР — установлены выска-анные выше положения. Опыты велись на минералах с крупностью зерен 10—0,074 мм; навеска минерала 20 г; дозировка олеата натрия 50 г/т;

мотация велась без добавки щелочи; т:ж = 1:5.

Приготовление минерала к опыту, обескислороживание воды и флотаия велись в токе аргона (99,95% чистого аргона), а также азота (99,50% истого азота), причем последний подвергался очистке от примесей кислоода в электрической печи, наполненной гранулированной окисью меди. ктивная медь получена восстановлением водородом при нагреве печи о 450° (2). Для анализа ничтожно малых концентраций кислорода в очиценном газе использовался колориметрический метод Мукдана (3). Для пытов применялся азот, в котором отсутствовала примесь кислорода.

Опыты показали, что в результате флотации при нормальной концентраии растворенного в пульпе кислорода (9,55 мг/л) в концентрат переходит 4% флюорита. После тщательной очистки поверхности минерала от адорбированного на ней кислорода и снижения концентрации кислорода пульпе до 0,2 мг/л флотируемость флюорита резко понижается — выход инерала в пенный продукт составляет лишь 4—5%. По мере того, ак концентрация кислорода в пульпе увеличивается до 7 мг/л, затем до 3,88 мг/л, и, наконец, до 41,35 мг/л, и выход флюорита в концентрат величивается, соответственно, до 15,15; 53,20 и 81,20%. При большой онцентрации кислорода в пульпе время флотации снижается вдвое: 15—20 мин. до 6—10 мин. При проведении опытов флотации барита, поверхность которого ранизменена воздействием кислорода, в среде азота и аргона в аналогичных услвиях заметного снижения флотируемости не наблюдалось. При флотаци в пульпе с максимально сниженной концентрацией кислорода (0,17-0,20 мг/л) извлечение барита в концентрат неизменно остается на уров 97—95,8%.

Все это показывает, что флотационная активность барита мало изм няется от изменения концентрации кислорода в растворе, если только и поверхности его ранее адсорбирован кислород. Наоборот, флотационни

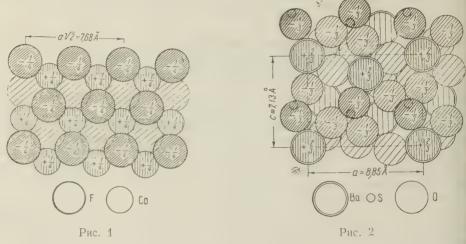


Рис. 1. Проекция структуры флюорита CaF_2 на плоскость спайности (111) Рис. 2. Проекция структуры барита $BaSO_4$ на плоскость спайности (010)

свойства флюорита в значительной мере зависят от содержания кислород в пульпе: введение кислорода в раствор способствует лучшей флотирумости флюорита, увеличивает скорость прилипания частиц к пузырька воздуха, снижает время флотации. Собирательные свойства олеата натри возрастают при повышении концентрации кислорода в одной фазе.

Установленная выше зависимость флотационного поведения флюорит и барита, возможно, объясняется особенностями кристаллической стругтуры, если учесть, что разрушение минералов в процессе измельчени происходит преимущественно по плоскостям спайности — плоскостям имеющим определенный кристаллографический и кристаллохимический смысл, и что молекулярно-физические свойства образующихся при это поверхностей определяются их химией и топографией.

На рис. 1 и 2 даны проекции структур флюорита и барита на плоскост спайности (4-6)*. Понижение интенсивности окраски указывает на степен удаления ионов от поверхности. На рисунках даны величины некомпенсированных электростатических зарядов; расчет последних для барит произведен очень приближенно, без учета степени ковалентност

связей (7).

У флюорита наблюдается равномерное распределение одинаковых п величине положительных и отрицательных зарядов. Превышение в расположении их центров невелико (0,785 Å при радиусах ионов кальция 1,04 г и фтора 1,43 Å). Пустоты над ионами фтора нижележащего слоя сравни тельно малы и экранированы ионами вышележащих слоев. Таким образом поверхность флюорита отличается низкой рельефностью, а его поверхност

Несовершенная спайность по (010) использована, как наиболее наглядно отражающа характер энергетических и топографических различий в поверхностном слое двух минералог

е молекулярное поле характеризуется равномерностью и небольшой веичиной напряженности (величина отдельных некомпенсированных электро-

атических зарядов не превышает $\frac{1}{4}$).

Поверхность барита, напротив, отличается значительными различиями величинах некомпенсированных зарядов и резко выраженной неравнорностью их распределения в границах элементарной ячейки. Вместе с
ввестной «рыхлостью» расположения нонов и наличием больших неровостей (превышение центров зарядов в поверхностном слое достигает
А при радиусах ионов бария 1,38 Å и кислорода 1,36 Å) это обусловлинет неравномерность поверхностного молекулярного поля, его большую
апряженность в местах локализации активных центров — зарядов с вепчинами > 1/2.

Из сказанного выше следует прежде всего объяснение различия в гиратируемости обоих минералов. Так, невысокая по сравпению с баритом идратированность поверхности флюорита, позволяющая в некоторых лучаях говорить о его естественной флотируемости, обусловливается, возервых, меньшей величиной некомпенсированных зарядов и, во-вторых, удшим соотношением площадей адсорбируемой молекулы воды и «элентарной ячейки» CaF_2 (8). Последнее означает, что посадочная площадка олекулы велика по сравнению с площадью, на которую распространяется ействие соответствующего иона, и часть молекул вообще не может сбличться с притягивающим ионом до непосредственного контакта. Кроме того, гносительная ровность поверхности, наряду с отсутствием сильных заядов, способствует непрочности и подвижности гидратного слоя.

Подобным же образом особенности поверхностного молекулярного оля определяют поведение растворенных в пульпе газов, взаимодействие оторых с поверхностью минералов, если отвлечься от химических эффектов, водится к физической адсорбции. В результате экранирования адсорбичемыми молекулами силового поля поверхности изменяется ее суммарная идратированность. В свою очередь, предшествующая адсорбции диффуния газов к поверхности зависит от упорядоченности диполей гидратной болочки. Очевидна непосредственная взаимосвязь между степенью гидра-

ированности поверхности и адсорбцией ею газов.

Степень повышения гидрофобности в результате физической адсорбции азов из раствора следует, в общем, связать с величиной напряженности юверхностного поля. Зависимость обратная: чем меньше напряженность юля, тем больше эффект экранирования его адсорбируемыми молекулами. Например, кислород в отсутствие собирателя не влияет на флотируеность барита и кварца (1) («сильное» поле) и значительно улучшает флотируемость флюорита («слабое» поле) вплоть до возможности бесколлекторной флотации его в условиях большой насыщенности пульпы.

Необратимость влияния кислорода на флотпруемость барита, вероятно, вязана с особой прочностью закрепления части молекул кислорода в опрееленных центрах поверхности барита, характер неоднородности которой полне допускает такое предположение. Здесь имеется случай, когда, проме физического характера адсорбции, необходимо учитывать также озможность наложения хемосорбционного эффекта. Вопрос этот требует пециального рассмотрения, и в настоящей работе мы ограничимся замеанием.

В случае кислорода — сильно электроотрицательного элемента, облаающего сродством к электрону, — наложение хемосорбции несомненно, сли учесть, что большинство кристаллов содержит всякого рода микроефекты (9), приводящие к неоднородности поверхностных энергетических остояний и служащие центрами адсорбции. Хемосорбированные ионы или олекулы кислорода, очевидно, в свою очередь активируют поверхность дсорбента, по крайней мере определенные участки ее, способствуя послеующей адсорбции молекул собирателя. Именно эта сторона специфического воздействия кислорода обусловливает в общем случае его наибом шую — по сравнению с другими газами — адсорбционную и флотационую активность.

Поступило 20 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Плаксин, Е. М. Чаплыгина, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (198 В. Г. Фастовский, Кислород, № 2 (1951). ³ Мид dan, Angew. Chen 5 (1933). ⁴ Дж. Д. Дэна и др., Система минералогии, 2, ИЛ, 1953. ⁵ Н. В. Елов, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 4, 25 (1950). ⁶ Р. Нагт тап, W. Ре dok, Acta Cryst., 8, № 9, 521 (1955). ⁷ Л. Паулинг, Природа химической свя 1947. ⁸ Б. В. Ильин, Природа адсорбционных сил, 1952. ⁹ А. Риз, Химия кј сталлов с дефектами, ИЛ, 1956. ¹⁰ И. Н. Плаксин, С. В. Бессонов, Изв. 2 СССР, ОТН, № 1 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

н. А. гришин, с. с. воюцкий и м. м. гудимов

О МЕХАНИЗМЕ СВАРИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 18 IV 1957)

До последнего времени природа явлений, лежащих в основе такого рактически важного процесса, как сваривание органических стекол, остаалась невыясненной. Исходя из довольно распространенного мнения, что дгезионные явления обусловлены действием только молекулярных сил ,²), сваривание органических стекол можно попытаться свести к размягению соприкасающихся поверхностей высокополимера и увеличению следствие этого истииной поверхности контакта. Однако, как было показно (³,⁴), действия одних межмолекулярных сил совершенно недостаточно, гобы обеспечить более или менее значительную силу сцепления между зумя образцами высокополимера, приведенными даже в самый тесный онтакт.

Нельзя использовать для объяснения механизма сваривания стекол электрическую теорию адгезии, предложенную Дерягиным и Кротоюй (3,5), поскольку в этом случае имеет место явление аутогезии (самолипания) и образование двойного электрического слоя маловероятно.

Проще всего объяснить явление сваривания органических стекол с

очки зрения диффузионного механизма аутогезии (⁶⁻¹⁰).

В настоящем сообщении приводятся некоторые экспериментальные анные, подтверждающие, что сваривание стекол сводится к диффузии сепных молекул или же участков из одного образца в другой. Работу ели на промышленном органическом стекле — полиметилметакрилате — ак непластифицированном, содержащем 6%

ибутилфталата.

Две прямоугольные пластинки органического стекла с гладкими фреерованными торцами помещали между двумя плитами из теплоизоляционого материала, прижимали свариваемые торцы друг к другу усилием, наравленным вдоль плоскости пластин, и разогревали место контакта с поощью узких электронагревателей сопротивления, врезанных в плиты варочное приспособление позволяло изменять усилие запрессовки в доольно широком интервале. Наличие плит в сварочном приспособлении сключало заметную деформацию образцов, размягчавшихся в месте онтакта вследствие нагрева. После достижения заданной температуры, то происходило за 15—20 мин., образцы выдерживали в таком положении пределенное время (время сваривания) и охлаждали, не вынимая из припособления

В некоторых случаях полученные таким образом сваренные образцы одвергали дополнительной термообработке. Термообработка сваренных бразцов применяется на практике для устранения остаточных напряжейй в органическом стекле и уменьшения деформации в области шва.

Сваренные образцы подвергали испытанию на разрыв в направлении, ормальном к плоскости контакта, с помощью обычно принятых для этой ели динамометров. Как правило, разрыв сваренных образцов происходил плоскости первоначального контакта.

Существенно, что при нагружении образцов вплоть до разрывной и грузки с помощью наблюдения в поляризованном свете нельзя было обно ружить неравномерностей распределения напряжений в плоскости свар ного шва. На основании этого можно считать, что полученные значены сопротивления разрыву являются количественной характеристикой аут гезионной прочности. Следует, однако, заметить, что найденная таким образом аутогезионная прочность в определяется не только диффузией макри молекул или их участков во время сваривания. Диффузия идет, конечно

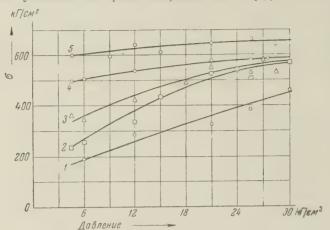


Рис. 1. Зависимость аутогезионной прочности образцов пластифицированного полиметилметакрилата от давления при сваривании: 1 — температура сваривания 125° ; 2 — 135° ; 3 — 150° ; 4 — 160° ; 5 — 190°

как в конце периода подогрева образцов, так и в начале периода охлаждения; однако поскольку условия нагрева и охлаждения были всегда одина ковыми, диффузия в эти периоды не может существенным образом повлият

на установленные нами общие закономерности.

На рис. 1 приведена зависимость аутогезионной прочности образце пластифицированного полиметилметакрилата от давления при различны температурах сваривания. Продолжительность сваривания составлял 15 мин. Общий характер кривых рис. 1 подобен характеру аналогичны кривых для полиизобутилена (7). Аутогезионная прочность увеличиваетс с увеличением давления, стремясь к определенному пределу. Чем вып температура, тем меньше приращение прочности с увеличением давления Это объясняется тем, что с размягчением материала уменьшается давления необходимое для осуществления полного контакта свариваемых поверх ностей. Тот факт, что максимум адгезионной прочности лежит в случае полиметилметакрилата при значительно более высоких давлениях, чем в случа полиизобутилена, указывает на то, что при сваривании жестких органических стекол полный контакт поверхностей достигается значительн труднее.

Так как для большинства испытанных температур максимальное значение аутогезионной прочности достигается при сравнительно непродолжительном времени сваривания (15 мин.) уже при давлении 20 кГ/см², то водальнейшие опыты по свариванию мы проводили при этом давлении.

На рис. 2 приведена зависимость аутогезионной прочности образцо пластифицированного полиметилметакрилата от продолжительности сва

ривания при различных температурах.

Вид кривых, приведенных на рис. 2, соответствует виду аналогичных кривых для полиизобутилена (7,8). То, что кривые даже при ну левом времени сваривания начинаются не с нуля, объясняется, конечно

им, что диффузия в некоторой степени успевает пройти и в процессе дове-

ния температуры до температуры сваривания.

При температурах сваривания 135—190° максимальная аутогезионная рочность устанавливается за сравнительно краткий отрезок времени—10—15 мин. Интересно, что в случае температуры 190° предел аутогезионой прочности примерно соответствует когезионной прочности материала 100 кГ/см²).

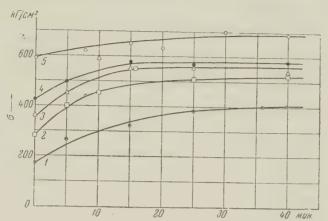


Рис. 2. Зависимость аутогезионной прочности образцов пластифицированного полиметилметакрилата от продолжительности сваривания: 1 — температура сваривания $125^\circ;\ 2-135^\circ;\ 3-150^\circ;\ 4-160^\circ;\ 5-190^\circ$

Данные, полученные в опытах по определению зависимости аутогезионной прочности пластифицированного и непластифицированного полиметилметакрилата от температуры сваривания, представлены на рис. 3. В этих

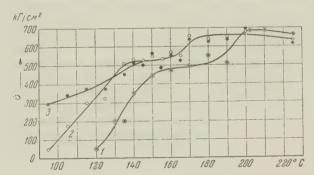


Рис. 3. Зависимость аутогезионной прочности от температуры сваривания: I — непластифицированный полиметилметакрилат, 2 — пластифицированный полиметилметакрилат, 3 —то же, но сваренные образцы подверглись дополнительной термообработке

опытах продолжительность сварки равнялась 15 мин. После сваривания пасть образцов из пластифицированного полиметилметакрилата подверга-

лась термообработке при 135° в течение 60 мин.

Как можно видеть, в случае непластифицированного полиметилметакрината аутогезионная прочность достигает предела при 150°. Предел этот, равный примерно 500 кГ/см², не меняется в диапазоне температур сваринания от 150 до 180°. Однако при температуре несколько выше 180° криная снова резко поднимается вверх, и аутогезионная прочность достигает 100 кГ/см² — значения, отвечающего когезионной прочности материала в зоне шва. Незначительное уменьшение прочности при температуре сваривания выше 210° обусловлено, вероятно, термической деструкцией м

териала.

Двухступенчатость кривой аутогезионная прочность — температурт можно объяснить тем, что в температурном интервале 150—180° полим тилметакрилат находится в высокоэластическом состоянии. В таком состоянии возможна диффузия лишь отдельных участков молекулярных цеперино не целых макромолекул, что и обусловливает значения аутогезионно прочности более низкие, чем значения когезионной прочности. Ход кривой, в температурном интервале 150—180°, почти параллельный оси абущисс, указывает на неизменность механизма аутогезии в зоне высокоэластического состояния.

При температурах выше 180° высокополимер переходит в вязко-текуче состояние, в котором становится возможным смещение отдельных макром молекул по отношению друг к другу. Диффузия молекул в целом и приводых тому, что в зоне контакта в этих условиях полностью восстанавливается структура высокополимера. В результате этого материал становится монолитным и испытания на разрыв дают значения, равные когезионной прочности. На исчезновение неоднородности материала в зоне сварочного шм указывает и то, что в этом случае разрушение образца часто происходые не по месту сваривания.

Впрочем, восстановлению структуры полимера в зоне сварочного шел при высоких температурах, возможно, способствуют и происходящие в эти условиях разрыв и рекомбинация молекул высокополимера. Огромное значение подобных явлений при течении сетчатых высокополимеров под дей ствием больших сил было недавно показано Соголовой и Каргиным (11).

Кривая для пластифицированного полиметилметакрилата имеет тот жарактер, но смещена влево, так как пластификатор понижает температуру перехода высокополимера как в высокорластическое, так и в вязко-текуче состояние.

Кривая для образцов пластифицированного высокополимера, подвератавшихся последующей термообработке при температурах сваривания выша 135°, сливается с кривой для тех же образцов необработанных. При болеже низких температурах сваривания в случае термообработки адгезионная прочность значительно выше. Это также вполне понятно: при температуре сваривания ниже 135° сравнительно длительная термообработки при 135° приводит к тому, что отдельные участки макромолекул, принадлежащие к одному образцу, проникают более глубоко в объем другого образца полиметилметакрилата и тем самым способствуют повышение аутогезионной прочности. При температурах сваривания выше 135° термо обработка при 135° уже неэффективна.

Всесоюзный научно-исследовательский институт авиационных материалов

Поступило 10 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ; ЛИТЕРАТУРА

¹ A. D. McLaren, C. H. Hofrichter, Paper Trade J., 125, 96 (1947).
² A. D. McLaren, J. Polymer. Sci., 3, 652 (1948). ³ Б. В. Дерягин, Вестн АН СССР, № 7, 10 (1954). ⁴ С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Пи саренко, ДАН, 105, 1000 (1955). ⁵ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Алгевия, Изл. АН СССР, 1949. ⁶ D. Josefowitz, Н. Магк, Indian Rubber World 106, 33 (1942). ⁷ С. С. Воюцкий, В. М. Замазий, Колл. журн., 15, 407 (1953) ДАН, 81, 64 (1951). ⁸ С. С. Воюцкий, Б. В. Штрах, Колл. журн., 16, 3 (1954) ДАН, 90, 573 (1953). ⁹ А. И. Шаповалова, Н. А. Цветкова, С. С. Воюцкий, Сборн. научно-иссл. тр. ЦНИКЗ, 1953, стр. 58. ¹⁰ Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, Колл. журн., 18, 404 (1956). ¹¹ Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Тез. докл. 9 конфер. по общим вопросам химий и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1956, стр. 127.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. КАЗАНСКИЙ и В. В. ВОЕВОДСКИЙ

О РОЛИ АТОМОВ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПАЛЛАДИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 12 IV 1957)

Несмотря на то, что реакция каталитического окисления водорода на эталлах платиновой группы изучалась большим числом авторов, мехаизм этой реакции в настоящее время еще не выяснен. Неясно даже, протеает ли реакция по цепному (1-3), радикальному (4-6) или молекулярому (2,7) механизмам. Возможны также ионные механизмы (8). В рате Вагнера и Хауффе (2) было предпринято изучение механизма катаитического окисления водорода на металлическом палладии путем сравнеля стационарной концентрации атомов водорода на поверхности катализаора в ходе реакции с равновесной. При этом авторы пришли к выводу
возможности цепного механизма этой реакции. В последнее время в ряде
абот вопрос о цепных механизмах в гетерогенном катализе был вновь
одвергнут подробному теоретическому рассмотрению. В связи с этим
ам представлялось интересным проверить выводы Вагнера и Хауффе неависимым путем, с помощью другого экспериментального метода.

Согласно современным представлениям, при адсорбции и растворении одорода в металлическом палладии на поверхности металла происходит иссоциация молекул водорода с образованием адсорбированных атомов. Растворение и диффузия водорода в толще металла происходит, по-видиому, в виде ионов (9). В случае равновесия концентрация атомов водоода, адсорбированных на поверхности металла, может быть определена из авенства скоростей процессов диссоциации и рекомбинации на единице

оверхности.

$$W_{\text{дис}} = K_{\text{p}} [H_{\text{равн}}]^2.$$
 (1)

десь K_p — константа рекомбинации, $H_{\text{рявн}}$ — равновесная концентраия адсорбированных атомов водорода. При молекулярном механизме еакции каталитического окисления водорода на поверхности палладия томы водорода не расходуются на реакцию. При этом, несмотря на то, то вследствие адсорбции кислорода общее количество атомов водорода на оверхности катализатора уменьшается, концентрация атомов водорода а свободных местах будет соответствовать равновесной. При радикальном еханизме реакции на образование каждой молекулы воды тратится два гома водорода, и для части поверхности, не занятой кислородом, равенгво (1) запишется в виде:

$$W_{\text{дис}} = K_{\text{р}} [H_{\text{стац}}]^2 + W_{\text{окисл}},$$
 (2)

де $H_{\rm стац}$ — стационарная концентрация атомов водорода на поверхности атализатора. При протекании реакции по цепному неразветвленному еханизму с длиной цепи и вступление одного первичного атома водоода в реакцию приводит к образованию и молекул воды. В соответствии с этим при обрыве цепи на кислороде уравнение баланса водор ных атомов запишется следующим образом:

$$W_{\text{дис}} = K_{\text{p}} \left[H_{\text{стац}} \right]^2 + \frac{W_{\text{окисл}}}{\mathsf{v}}$$

Если обрыв цепей происходит путем рекомбинации атомов водоро равенство (3) перейдет в равенство (1). Исходя из уравнений (1), (2) и можно вывести соотношения между стационарной и равновесной конценто

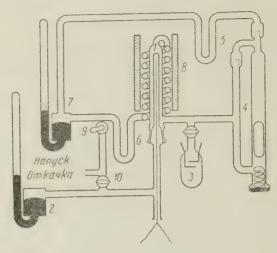


Рис. 1. Схема установки

циями атомов водорода на свободной части поверхности катализатов для радикального механизма реакции:

$$\frac{H_{\text{CTAIL}}}{H_{\text{paBH}}} = \sqrt{\frac{W_{\text{дис}} - W_{\text{ОКИСЛ}}}{W_{\text{дис}}}},$$

для цепного неразветвленного механизма реакции с обрывом цепи по певому порядку:

$$\frac{H_{\text{стац}}}{H_{\text{равн}}} = \sqrt{\frac{W_{\text{днс}} - \frac{W_{\text{окисл}}}{v}}{W_{\text{дис}}}},$$

для цепного неразветвленного механизма реакции с квадратичным обравом цепи:

$$\frac{H_{\text{стац}}}{H_{\text{равн}}} = 1.$$

Можно показать, что при протекании реакции по цепному развевленному механизму концентрация атомов водорода должна быть больи равновесной. Из сказанного следует, что некоторые заключения о механизм реакции могут быть сделаны на основании сравнения стационарной кон центрации атомов водорода на поверхности катализатора с равновесной

Такое сравнение для атомов водорода, адсорбированных в палладии, производилось в наших опытах с помощью процесса дисфузии. Опыты проводились в вакуумной циркуляционной установк позволявшей вести реакцию в стационарных условиях (10) (рис. 1 Катализатором служил палладиевый капилляр 1 на внешней поверности которого проводилась реакция. Величина поверхности катал затора была около 15 см². Внутренний объем капилляра соединялся с ман метром 2, показания которого отсчитывались с помощью катетометр

месь водорода с кислородом перемешивалась стеклянным циркуляционным насосом 4, вода, образующаяся в результате реакции, замораживалась ловушках 5 и 6, охлаждаемых твердой углекислотой. Объем контура циркуляции газов был около 400 см³. Убыль реагентов в результате реакции омпенсировалась с помощью электролизёра 3. Ток электролиза подбирался таким образом, чтобы суммарное давление в ходе реакции, измеряе-

ное манометром 7, оставанось постоянным. Стационарная скорость реакции опрекелялась непосредственно по величине тока электролиза.

Опыты проводились слетующим образом. При открыых кранах 9 и 10, соединяющих внутренний объем каилляра с контуром циркупяции газов, в откачанную измерительную часть уста-

Таблица 1

Температу- ра, °С	Скорость реакции, мм рт. ст. в мин.		Парциаль- ное давле- ние Н ₂ , мм рт. ст.	Стационар- ное давле- ние Н ₂ , мм рт. ст. внутри капнлляра
220	9	50	100	94
190	4,2	49	101	89
180	2,5	51	98	78

новки напускался водород. Катализатор выдерживался в водороде до прекращения процесса растворения его в палладии. Затем кран 10 закрызался, водород откачивался из коммуникаций и в циркуляционный конур установки вбрасывался кислород. После этого при закрытом кране 9

Таблица 2

Temueparypa, °C	Скорость ре- акции, мм рт. ст. в мин.	$W_{\text{днс}} = 2W_{H D}$	$rac{P_{\rm CTAU}}{P_{\rm Парц}} = \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	$rac{W_{ m днc} - W_{ m окис.7}}{W_{ m днc}}$ (теория)
220	9	115	0,94	0,91
190	4,2	32	0,88	0,87
180	2,5	18	0,80	0,86

начиналось перемешивание газов и включался электролизёр. При этом оказалось, что несмотря на равенство парциальных давлений внутри и вне капилляра наблюдалась диффузия водорода через палладиевую стенку в направлении реагирующей смеси. Процесс диффузии продолжался до установления стационарного состояния. При этом давление водорода внутри капилляра соответствовало

стационарной концентрации атомов водорода на поверхности катализатора в ходе реакции. Уменьшение уравновешивающего давления водорода при достижении стационарного состояния по сравнению с парциальным давлением его в зоне реакции служило мерой отклонений стационарной концентрации атомов водорода от равновесной. Результаты некоторых из наших опытов приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что стационарная конценграция атомов водорода в зоне реакции существенно меньше равновесной, что указывает на то, что атомы водорода расходуются при реакции окисления. Для более детального исследования механизма реакции нами был проведен расчет отклонения стационарной концентрации атомов водорода на поверхности катализатора от равновесной при радикальном механизме реакции (формула (4)) и рассчитанные величины сопоставлены с экспериментом. Скорость диссоциации водорода на поверхности палладия опредепялась нами из скорости реакции обмена водорода с дейтерием, которая осуществляется путем диссоциации молекул водорода на поверхности катализатора с последующей рекомбинацией водородных атомов (11). Специальными опытами было показано, что кислород лишь незначительно на 10—20%) снижает скорость реакции обмена и, следовательно, не изменяет механизма этой реакции. В табл. 2 приведены результаты расчетов, проведенных с учетом этого обстоятельства. Хорошее совладение экспериментально измеренных и расчитанных величин укавывает на радикальный механизм реакции окисления водорода на металтическом палладии в изученных нами условиях. Следует отметить что, как показывает расчет, цепи даже очень небольшой длины (5—6 звеньев)

привели бы в наших условиях к практическому совпадению стационарно

и равновесной концентраций атомов водорода.

Таким образом, в отличие от Вагнера и Хауффе, а также других авт ров, предполагавших участие молекул водорода в реакциях каталитическо окисления его на металлах платиновой группы, наши данные однозначу указывают на то, что в случае палладия реакция происходит при взаимоде ствии атомов водорода, адсорбированных на поверхности катализато; с кислородом.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Институт химической физики Академии наук СССР

Поступило 5 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. P. Donnely, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1929, 172 ² C. Wagner, K. Hauffe, Zs. Elektrochem., 45, 409 (1939). ³ G. K. Borekov, J. Chim. Phys., 51, 759 (1954). ⁴ I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922) ⁵ T. Tucholski, Zs. Phys. Chem., B 40, 333 (1938). ⁶ C. Ю. Елови. В. С. Розинг, Проблемы кинетики и катализа, в. 3, Л., 1937, стр. 499. ⁷ R. P. Donely, J. Chem. Soc., 1929, 2438. ⁸ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Из АНСССР, ОХН, 1956, 145. ⁹ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 194 стр. 172. ¹⁰ Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, ДАН 92, № 2, 353 (1953). ¹¹ В. Б. Казанский, Р. Е. Мардалейшвил, В. П. Струнин, В. В. Воеводский, ЖФХ, 30, в. 4, 821 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. КУСАКОВ и А. А. ПЕТРОВ

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕФТЬ — ВОДА И ИХ РОЛЬ В УСТОЙЧИВОСТИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 15 IV 1957)

Нефтяные эмульсии обладают высокой устойчивостью, связанной с образованием на капляхэмульгированной воды защитных поверхностных слоев, обладающих повышенными структурно-механическими свойствами, препятствующими агрегированию и слиянию капель (1). Для изучения реологи-

ческих свойств поверхностных слоев на границе разтела нефть — вода был использован прибор типа крутильного маятника. При измерениях на таком приборе поверхностный слой неотделим OT объемных фаз и поэтому при определении реологических характеристик поверхностных слоев необходимо вводить поправки на вязкое сопротивление объемных фаз. Результаты, полученные при поверхностных изучении свойств слоев на границе раздела нефть — вода, показывают, что в зависимости от состава углеводородной и водной фазы, времени формирования слоя, температуры и других фак-

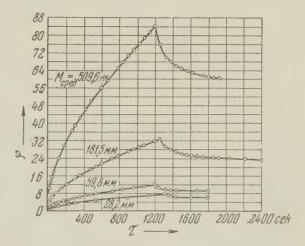


Рис. 1. Кривые деформации ф поверхностного слоя на границе раздела мухановская нефть — раствор поваренной соли (15% NaCl, pH 6,4) при различных значениях крутящего момента $M_{\rm сред}$. Температура опыта 20—21°, время выдержки 6,1—7,7 час.

торов можно различать три вида движения крутильного маятника: а) затухающие колебания, б) апериодическое движение и в) упруго-вязкое движение. Наиболее полные сведения о характере реслогических свейств поверхностных слоев можно получить из наблюдения упруго-вязкого движения крутильного маятника.

Типичные кривые развития деформации слоя во времени для поверхностных слоев на границе раздела нефть — вода при различной величине крутящего момента приведены на рис. 1. Анализ этих кривых показывает, что развитие деформации поверхностных слоев на границе раздела нефть — вода протекает аналогично развитию деформации в адсорбционных слоях сапонина (2), а также в объемных структурированных системах (3,4). Такая форма кривых деформация — время может быть вызвана одновременным развитием трех видов деформации: мгновенной упругой деформации, деформации упругого последействия и необратимой деформации течения. Со-

ответственно с этим реологические свойства поверхностных слоев на гранин раздела нефть — вода могут быть охарактеризованы: вязкостью τ необратимого течения, модулем E_0 мгновенной деформации, модулем E_p упругом последействия, общим модулем E_m упругой деформации, определяемым уранением $E_m^{-1} = E_0^{-1} + E_p^{-1}$, условной вязкостью τ упругого последействия и врименем τ релаксации упругого последействия. Для поверхностных слоев и границе раздела нефть — вода, как правило, не наблюдалось статической предела упругости, ниже которого деформация была бы полностью обратимой, что также было обнаружено для адсорбционных слоев на границе радела раствора сапонина с воздухом (2).

Для исследования влияния природы нефти на свойства поверхностны слоев были изучены реологические характеристики поверхностных слое на границе с 15% раствором NaCl (pH 6,3—7,0) для ряда нефтей восточным

месторождений. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица

Физико-химические свойства восточных нефтей и реологические свойства их поверхностнь слоев на границе с раствором NaCl (15%) при температуре 20° , времени формированислоя 16-24 час. и pH водного раствора 6,3-7,0

		Физико	-хими	чески	е свой	ства	Упруго	-вязкие	свойс	тва с	лоев	упру- вреж
		r/cm³	1 BA3-		ержан 6 по в			ть, по-	мод	уль, Д	цин/см	
Нефть	Продуктивный горизонт	IJOTHOCTE P420	кинематическая кость у о сст	смол силика-	асфальтенов	парафина	необратимого течения л	упруг. после- действия пр	мгиовенный E_{0}	упруг. после- действия E_p	общий Ет	Время релаксации гого последействия
Зольнинская Шкаповская	Девон	0,7993 0,8167			0,26 1,26	4,87	12800 980	8700 230	38 1,1	65 1,8	24 0,7	130 138
Бавлинская Мухановская	(IV пласт) Девон Карбон (I пласт)	0,8368 0,8485	7,9 11,8	7,58 7,12	1,75 1,60	5,62 7,5	11100 1020	4200 590	36 8,3	16 2,6	11 2,0	250 300
Туймазинская Калиновская Радаевская	Девон Пермь	0,8493 0,8812 0,9043	19,5	9,38	2,39	3,54	6700 31 4100	5700 	19 - 38	33 21	12 13,5	175

Зависимость реологических свойств поверхностных слоев от содержания полярной части нефти и других компонентов, входящих в состав слоев была изучена для слоев ромашкинской нефти на границе с дистиллированной водой. Для понижения концентрации полярных веществ нефть разбавлялась изовискозной смесью вазелинового масла с неполярным керосином. На рис. 2 приведена (в логарифмических координатах) изотерма поверхностной вязкости в интервале концентраций от 0 до 100%. В соответствии с максимальными значениями поверхностной вязкости, поверхностные слои в интервале концентраций от 0,5 до 10% обладают упругими свойствами, изотермы которых, а также изотермы вязкости необратимого течения для различных крутящих моментов изображены на рис. 3.

Поверхностные слои отдельных нефтей на границе раздела нефть —вода обладают высокими упруго-вязкими свойствами: величина поверхностной вязкости достигает значений порядка 10⁴ поверхностных пуаз. Сравнение общих физико-химических свойств нефтей (плотность, вязкость, содержание смол и асфальтенов) и реологических свойств поверхностных слоев на границе с водой показывает, что хотя с возрастанием плотности и вязкости для нефтей происходит увеличение содержания асфальтово-смолистых веществ, являющихся одним из основных компонентов поверхностных слоев, изменение упруго-вязких свойств слоев не следует параллельно изменению

сержания асфальтенов и смол. Отсутствие такой зависимости, очевидно, изано с тем, что прочностная характеристика слоев определяется в первую средь не абсолютным содержанием в нефти компонентов, входящих в тав слоя, а их физико-химической природой. Поэтому более «тяжелые» рти (калиновская, радаевская) образуют менее вязкие и прочные слои,

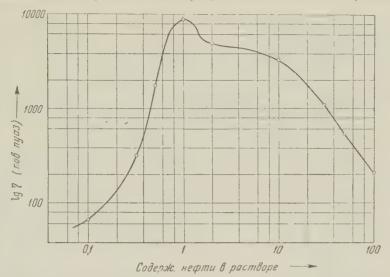


Рис. 2. Изотермы поверхностной вязкости η для растворов ромашкинской нефти на границе раздела с водой. Температура опыта 20° , время выдержки 4.0-4.5 час.

м более «легкие» нефти (зольнинская, бавлинская, туймазинская). Изоромы упруго-вязких свойств поверхностных слоев растворов ромашкинской фти на границе раздела с водой (рис. 2 и 3) имеют резко выраженный мак-

имум при концентрации нефти 1—2%.

Возникновение максимума прочности у поверхностных слоев на границе водой в области разбавленных нефтяных растворов, очевидно, связано более интенсивным гелеобразованием асфальтово-смолистых веществ поверхностном слое, вызванном разбавлением нефти неполярным раствоителем, содержащим мало ароматики, так как известно (1), что углевоороды предельного и нафтенового ряда являются коагулянтами асфальтовомолистых веществ, тогда как ароматические углеводороды служат их пепизаторами. Кроме того, разбавление нефти неполярным растворителем пониает в смеси концентрацию асфальтенов и смол, что, по-видимому, облегает образование микрокристаллов парафина, так как асфальтово-смолистые ещества задерживают его кристаллизацию. В то же время разбавление меньшает содержание в растворе веществ, входящих в состав слоя, что олжно привести к уменьшению прочности. В результате этого в начале азбавления нефти неполярным растворителем прочность слоя возрастает, остигает максимума, а затем быстро падает. Этому снижению значений араметров упруго-вязких свойств поверхностного слоя должно соответгвовать уменьшение содержания на границе раздела нефть — вода поверхостно-активных веществ (кислоты, смолы, асфальтены и др.) и других комонентов (микрокристаллы парафина, минеральные частицы и пр.), обеспеивающих прочностные свойства слоя. Это должно происходить в области алеких от насыщения концентраций компонентов слоя, что и наблюдается ля растворов ромашкинской нефти, для которой снижение вязкости и рочности слоя происходит при концентрации от 0 до 1%, насыщению се слоя поверхностно активными веществами соответствует концентрация коло 8%.

Исследование влияния состава нефтяной и водной фазы, температу н времени формирования слоя и других факторов на реологические свойсо поверхностных слоев позволит обосновать выбор способа обезвоживан и обессоливания данной нефти, охарактеризовать его параметры и оцент эффективность действия деэмульгаторов.

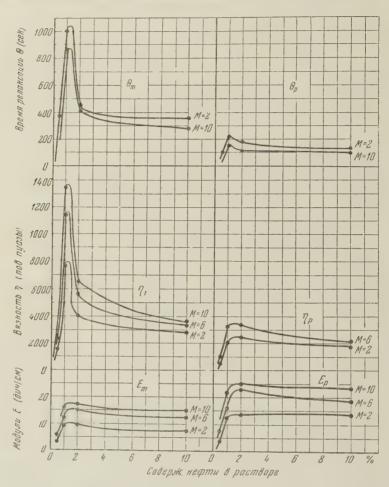


Рис. 3. Изотермы времени релаксации напряжений $\theta_m = \eta / E_m$ и упругого послед ствия $\theta_p = \eta_p / E_p$, поверхностной вязкости необратимого течения η и упругого по ледействия η_p , модулей упругости общего E_m и упругого последействия E_p для пове хностных свойств растворов ромашкинской нефти на границе раздела с водой празличных значениях крутящего момента M. Температура опыта 20° , время выдерж 4,0-4,5 час.

Институт нефти Академии наук СССР

Поступило 28 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Л. Г. Гурвич, Научные основы переработки нефти, М.— Л., 1940; П. А. Р биндер, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., № 5, 639 (1936); Колл. журн., 8, 157 (1941). А. Ребиндер, К. А. Поспелова, Современные представления об устойчи сти, образовании и разрушении эмульсий, Вступительная статья к книге В. Клейтона «Эмусии», ИЛ, 1950. 2 А. А. Трапезников, ЖФХ, 12, 583 (1938); 13, 406 (1939); 61 (1946); ДАН, 63, 67 (1948); Колл. журн., 12 67 (1950); П. А. Ребинде А. А. Трапезников, ЖФХ, 12, 573 (1938); А. А. Трапезников, Тр. Инфиз. химии АН СССР, 1, 120 (1950); А. А. Трапезников, Совещание по вязком жидкостей и коллоидных растворов, Изд. АН СССР 1, 67 (1941). 3 П. А. Ребинде Е. Е. Сегалова, ДАН, 71, 85 (1950); Колл. журн., 10, 223 (1948); 13, 461 (1954); Т. В. Виноградов, К. П. Климов, ДАН, 57, 911 (1947); 58, 1677 (1947); 307, 701 (1950); ЖТФ, 18, 355 (1948); Нефт. хоз., № 12, 47 (1947); № 1, 52 (1948); Г. В. В ноградов и др., Колл. журн., 18, 633 (1956). ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ЦЕПАЛОВ и И. Я. ШЛЯПИНТОХ

О ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФОТОРЕАКЦИЯХ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Теренцным 12 IV 1957)

Ксантеновые красители эозин, эритрозин и бенгальская роза часто применяются в качестве фотосенсибилизаторов процессов окисления и полимеризации. Согласно общепринятой точке зрения, в таких реакциях процессфотосенсибилизации осуществляется путем циклических окислительногосстановительных реакций красителя с компонентами системы. В конце каждого цикла краситель регенерирует, а в системе возникают либо конечные, либо активные промежуточные продукты, в состав которых красительне входит.

Для изучения реакций фотовосстановления и фотоокисления ксантеновых красителей была использована потенциометрическая методика, применимость которой к изучению окислительно-вссстановительных фотореакций была убедительно доказана в последние годы работами лаборатории фотобиохимии Института биохимии АН СССР на примере реакции фотовосстановления хлорофилла, его аналогов и родственных соединений (1). В этих работах измерения кинетики изменения потенциала инертного электрода, погруженного в освещаемый раствор, содержащий пигмент и вссстановитель, а также измерения фотопроводимости,позволили установить стадийный характер процесса восстановления и обнаружить весьма активный промежуточный продукт этой реакции. В нашей работе измерения фотогальванического эффекта также позволили зарегистрировать образование промежуточных продуктов в окислительно-восстановительных реакциях ряда красителей. Следует также отметить, что отчетливо выраженная стадийность процесса дает возможность использовать при его изучении предложенные в работах Н. М. Эмануэля (3) новые приемы исследсвания сложных реакций (путем изменения условий и воздействий по ходу прецесса).

Опыты проводились в сосуде с платиновыми электродами, конструкция которого описана в работе (16). Одно из колен этого сосуда было затемнено, а другое освещалось лампой СВДШ-250. Свет лампы собирался конденсором, проходил через кювету с раствором СиSO₄, теплозащитный фильтр СЗС-14 и светофильтры ЖС-11, ЖС-18 и СЗС-18, выделявшие сбласть 500—550 мр. Сосуд устанавливался в прозрачном дьюаре, заполненном метанолом, в фокусе источника света. Фотопотенциалы измерялись лампо-

вым потенциометром типа ЛП-5.

В полном согласии с результатами, полученными с хлорофиллом, феофитином и другими пигментами, мы установили, что освещение спиртового или пиридинового раствора ксантенового красителя ($C=10^{-6}-10^{-8}$ мсль, л) в присутствии кислорода приводит к сдвигу потенциала электрода в положительную сторону; освещение в присутствии восстановителей (спирт, пиридин, аскорбиновая кислота, альдегид) сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону. Эти опыты свидетельствуют о том, что знак фотопотенциала в исследованных случаях в системе краситель — кислород определяется продуктами окисления, а в системе краситель — восстановитель —

продуктами восстановления. На рис. 1 приведены кинетические кривы изменения потенциала платинового электрода, погруженного в пиридиновые раствор эозина, содержащий аскорбиновую кислоту в качестве восстанов; теля. Измерения проводились при различных интенсивностях света от I=0,08. Как видно из приведенных кривых, при освещении потенциа электрода падает, достигает некоторого минимума, а затем вновь возрастае возвращаясь к исходному значению. К моменту, когда потенциал освещаемого электрода снова принимает исходное значение, эозин полностью выцветает. Выключение света на любой стадии процесса изменения потенциал приводит к смещению потенциала в сторону положительных значений.

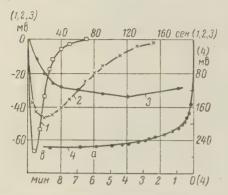


Рис. 1. Кинетика изменения потенциала при различных интенсивностях света и концентрациях эозина. Восстановитель — аскорбиновая кислота (1,2·10 моль/л). $I-I=1,\ C_9=4\cdot10^{-6}\ \text{моль/л};\ 2-I=0,32,\ C_9=4\cdot10^{-6}\ \text{моль/л};\ 3-I=0,08,\ C_9=4\cdot10^{-6}\ \text{моль/л};\ 4-\text{масштабы справа и снизу }I=1,\ C_9=4\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}$

том же направлении смещают потенциал электрода добавки кислорода Однако при добавке кислорода потенциал изменяется во много раз быстрее Изменению потенциала при выключении света или добавлении кислорода соответствует увеличение поглощения исходного красителя. Такизобразом, как при выключении светатак и при введении кислорода наблюдается частичное или полное обращение реакции.

По виду кинетических кривы (рис. 1) можно было полагать, что на блюдаемое изменение фотопотенциал связано с существованием промежу точного продукта. В первой стадии реакции, от начала до минимума по тенциала, происходит накопление промежуточного продукта, меняющего потенциал электрода. В точке минимума скорость образования промежу

точного продукта равна скорости его расходования. На правой ветви кривой в связи с уменьшением концентрации исходного красителя, скорость гибели промежуточного продукта W_2 выше, чем скорость его образования W_1 и поэтому потенциал постепенно возрастает. С этой точки зрения понятна и зависимость кинетики изменения потенциала от интенсивности света. Как видно из рис. 1, начальная скорость изменения потенциала пропорциональна интенсивности поглощенного света $I_{\rm abs}$. По этой причине при больших значениях $I_{\rm abs}$ должны достигаться более высокие концентрации промежу гочного продукта и соответственно более низкие значения потенциала. Кроме того, при увеличении скорости образования промежуточного продукта и при неизменной константе скорости его расходования точка минимума должна сдвигаться к началу координат. Из рис. 1 видно, что это действительно наблюдается на опыте.

Изложенные соображения объясняют и зависимость кинетики изменения потенциала от концентрации красителя, наблюдаемую в опытах. Повышение концентрации эозина, приводящее к увеличению количества поглощенного света, влияет на кинетику процесса в общем так же, как и увеличение ин тенсивности света. Отличие наблюдается лишь в случае, в котором эозина взято гораздо больше, чем нужно для полного поглощения света. В этом случае (кривая 4, рис. 1) потенциал также быстро падает, однако затем дли тельное время остается постоянным. Если учесть, что при высокой началь ной концентрации эозина до тех пор, пока раствор поглощает весь падаю щий свет, скорость образования промежуточного продукта остается неиз менной, то такой ход потенциала можно объяснить тем, что на участке а достигается стационарная концентрация промежуточного продукта.

При понижении температуры резко снижается скорость возврата потен

ала (рис. 2). Эта скорость остается весьма малой даже после выключения та. Таким образом, характер зависимости кинетики изменения потенциала температуры ясно указывает на стадийный характер процесса восстановния. Стадия образования промежуточного продукта является фотохимикой. Ее скорость не зависит от температуры. Вторая стадия — дальнеймя реакция промежуточного продукта — является темновой и нуждается гермической активации. Из рис. 2 видно, что при понижении температуры коисходит сильное увеличение глубины падения потенциала и смещение

нки минимума, в сторону больих времен. Эти факты находят тественное объяснение в рамках исказанного выше соображения о отношении скоростей образоваия и расходования промежуточ-

го продукта.

Опыты, в которых изменялась онцентрация восстановителя, повзали, что восстановитель учавует в реакции расходования оомежуточного продукта. По этой ричине при применении масляого альдегида — восстановителя лее слабого, чем аскорбиновая слота, — наблюдается более меднный возврат потенциала к исдному значению после прохожния минимума. На скорость реции промежуточного продукта с сстановителем сильно влияет оирода растворителя. Так, в этаоле первая стадия фотореакции

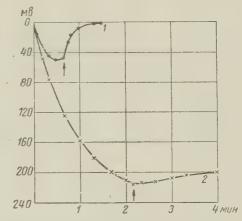


Рис. 2. Кинетика изменения потенциала при различных температурах в пиридине. Восстановитель — аскорбиновая кислота (1,2·10 моль/л). $I-C_{\mathfrak{d}}=4\cdot 10^{-6}$ моль/л, $t=21^{\circ}$; $2-C_{\mathfrak{g}}=4\cdot 10^{-6}$ моль/л, $t=-33^{\circ}$. Стрелкой обозначен момент выключения света

зина с восстановителем протекает столь же быстро, как и в пиридине, вторая— во много раз медленнее. В обоих растворителях промежуточный родукт быстрее реагирует с аскорбиновой кислотой, чем с масляным пьдегидом.

Если освещать раствор эозина в этаноле в отсутствие восстановителя кислорода, то также наблюдается падение потенциала во время освещения, оичем процесс идет значительно медленнее, чем в присутствии восстановимя. При длительном освещении наблюдается выцветание красителя. Послемключения света потенциал весьма медленно возвращается к исходному начению. Если понизить температуру раствора до —80,—90°, при освещеми не происходит сколько-нибудь заметного изменения потенциала, краситель не выцветает. Эти опыты свидетельствуют о том, что в отсутвие восстановителя происходит медленное фотовосстановление красиля растворителем. Фотохимическая стадия требует значительной энергии ктивации. Аналогичные явления наблюдаются и в системе пиридин — эозин. педует также отмстить, что значительный температурный коэффициент меет фотохимическая стадия реакции восстановления эозина слабым востановителем — масляным альдегидом.

На рис. З приведены кривые изменения потенциала при фотореакции осстановления эозина, эритрозина и бенгальской розы масляным альдендом в пиридиновом растворе. Из рис. З видно, что кинетические кривые случае всех трех красителей оказываются сходными. Поэтому можно счить, что при фотовосстановлении эритрозина и бенгальской розы, так же и при фотовосстановлении эозина, первая стадия реакции состоит в бразовании промежуточного продукта. Промежуточные продукты могуты зарегистрированы и иным методом, а именно путем измерения электрововодности раствора в ходе реакции. Соответствующие кривые рис. З об-

ладают экстремумами, причем минимуму потенциала соответствует макемум сопротивления раствора. Следовательно, кривые изменения потенцици и сопротивления описывают один и тот же процесс — процесс образования расходования промежуточного продукта.

При освещении растворов ксантеновых красителей в присутствии кися рода получаются кинетические кривые без экстремума: потенциал электр к постепенно возрастает и через 20—30 мин. принимает некоторое постоян к

Рис. 3. Кинетика изменения потенциала и сопротивления растворов красителей в пиридине. Восстановитель — масляный альдегид (0,1 моль/л). 1, 2, 3 — потенциал; 1', 2', 3' — сопротивление; 1,1' — эозин; 2,2' — эритрозин; 3,3' — бенгальская роза

принимает некоторое постоян и значение. Проведенные измер ния обратимости реакции порвыключения света показали, при малых временах освещен

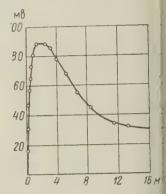


Рис. 4. Кинетика изменения ретенциала при фотоокислей хлорофилла воздухом в этанс

наблюдается значительная обратимость, а при больших система становите практически необратимой.

Различия в обратимости фотореакции при малых и больших времени освещения мы обнаружили также при фотоокислении хлорофилла а + в ходе которого образуется сравнительно устойчивый промежуточный пг дукт (рис. 4). Этот продукт был обнаружен ранее А. А. Красновским сис тральным методом (2). Таким образом, на примере реакции фотоокислен хлорофилла видно, что различия в обратимости можно объяснить образов нием промежуточного продукта. Однако измерения обратимости реакц окисления эозина, выполненные одним лишь потенциометрическим методоне доказывают однозначно существование промежуточного продукта окисл ния именно самого красителя, поскольку процесс выцветания сложен. (может включать не только реакцию красителя с кислородом, но и сенсиб лизированное окисление растворителя и реакции продуктов окисления ра творителя с красителем. Поэтому для доказательства существования пр межуточных продуктов окисления ксантеновых красителей необходим дальнейшие исследования.

> Поступило 7 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, а ДАН, **92**, 381 (1953); ⁶ **95**, 8 (1954); ^в **96**, 1201 (1954); ^г **98**, 1017 (1954). ² А. А. Красновский, ДАН, **58**, 6 (1947). ³ Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, в. 174 (1955).

ГЕОХИМИЯ

И. И. ВОЛКОВ и Э. А. ОСТРОУМОВ

КОНКРЕЦИИ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА В ОТЛОЖЕНИЯХ . . ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 V 1957)

Во время экспедиции судна «Черноморец» летом 1890 г. (1, 2) Н. И. Андрувым при исследовании глубоководных отложений Черного моря было устаовлено наличие в осадках моря коллоидного сернистого железа и впервые ыла отмечена вероятность превращения его в пирит, так как в осадках были

бнаружены мельчайшие шарики последнего.

В этой же экспедиции были впервые обнаружены в осадках Черного эря пиритовые конкреции длиною до 12 мм и толщиною около 0,5 мм. Позе А. Г. Титов (3) установил, что эти конкреции на 90,84% состоят из пирис примесью небольшого количества силикатной части, представляющей, идимо, глинистый материал, из которого состоял сам осадок.

Бэггильд (4) на одной из станций близ Босфора также обнаружил жел-

ачки пирита.

М. Сидоренко (⁵), занимавшийся изучением минералогического состава гложений Черноморских лиманов, указал на повсеместное присутствие осадках сернистого железа и, считая его гидратом сернистого железа

 $FeS \cdot nH_2O$), предложил назвать его гидротроилитом.

П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин (6) установили закономерность распределении гидротроилита в отложениях Черного моря, отмечая, то отложения мелководных районов (глубиною 430—450 м) более огаты сульфидами, нежели отложения больших глубин (порядка 000 м).

Д. М. Раузер-Черноусова (7) при минералогическом исследовании доных отложений одного из озер близ Севастополя, имеющего характер лимана, ашла, что сернистое железо в осадках встречается или в гидратной форме, ли в виде микроскопических матово-черных шариков, которые она назвала ельниковитом (без специального исследования и сообщения каких-либо

анных относительно их состава).

При исследовании форм соединений серы в отложениях Черного моря) при микроскопическом изучении осадков были обнаружены темно-сеые шарики, которые растворялись нацело при действии разбавленной соляой кислоты с выделением сероводорода. По мнению автора, они представяли собой своеобразную переходную форму сернистого железа от гидроооилита к марказиту, но из-за недостатка материала изучить их состав не

далось.

А. Д. Архангельский и. Н. М. Страхов (9) установили наличие гидрооилита, марказита и пирита не только в современных, но и в древних отожениях бассейна Черного моря. А. Д. Архангельский (10) приводит инресные данные по сернистому железу в осадках Черного моря Он устаовил что коллоидное сернистое железо — гидротроилит обладает очень ольшой подвижностью и способно мигрировать по вертикали колонки. м были также найдены отдельные включения гидротроилита в виде пятен, центре которых нередко находился мажущийся полутвердый сгусток.

В новоевксинских глинах А. Д. Архангельскому удалось наблюдать по ход гидротроилита в марказит; он находил последний или по стенкам тыщин в глинах, заполненных гидротроилитом или в центре его полутвер, сгустков. В работе Ф. В. Чухрова (11) собран ряд данных по этим соединиям и приведены краткие выводы об их существовании и взаимосвязи.

Пирит и марказит, находящисся в черноморских осадках, представленмикроскопическими шариками или стяжениями различных форм, нахожиние Андрусовым и Бэггильдом пиритовых конкреций более или менее значительных размеров представляет единичные случаи. Сернистое железстидротроилит, — как было указано выше, помимо коллоидных форм инов встречается в виде полутвердых мажущихся сгустков. Конкреции серностого железа в черноморских осадках еще никем обнаружены не бы Образование пирита (марказита) в морских осадках из гидротроилита бы

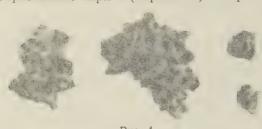


Рис. 1

доказано в одной из предыдуше работ, основываясь на исслервании взаимосвязи различны форм соединений серы в деных отложениях Черного ря (8).

Исследование промежут ных форм процесса этого пехода представляет с точки з ния геохимии большой интер

освещая один из вопросов аутигенного минералообразования морского д Летом 1956 г. во время рейса Черноморской экспедиции Институю океанологии АН СССР на экспедиционном судне «Академик С. Вавили» на одной из станций близ мыса Кодор (42°54′,0 с. ш., 40°54′,8 в. д.) на г. бине 540 м поршневой трубкой была взята колонка грунта длиной окс 6 м. Колонка представляла собой ил глинистый, серого цвета с голубоват оттенком, с отдельными пятнами и прослоями, окрашенными гидротроилит в черный цвет. Эти включения являлись обычными для черноморских оса ков. Ниже горизонта 264 см включения гидротроилита представляли собо отдельные мажущиеся сгустки. На горизонте 335-337 см был обнаружпрослой из очень твердых включений черного цвета. Отдельные включени были собраны, по возможности тщательно очищены от вмещающей их оче плотной серой с голубоватым оттенком глины, тщательно промыты спирта и сохранены в абсолютном спирте. Эти конкреции (фотографии некоторга из них приведены на рис. 1, увеличено в полтора раза), вероятно состо щие из сернистых соединений железа, были исследованы нами.

Конкреции представляют собой черные сбразования неправильной формочень твердые; разбить их можно было только молотком, а раздавить в яшмовой или агатовой ступке. При дроблении была ясно видна их кристатическая структура. При обработке разбавленной соляной кислотой конкрции растворялись с бурным выделением сероводорода. Анализ их был при веден по схеме (12). Из навесок 0,01—0,02 г определяли серу, связанну с железом в виде FeS, путем разложения материала разбавленной соляно кислотой с отгонкой образующегося сероводорода. Из других навесок, прядка 0,5 г, после удаления сульфидной серы разложением соляной кислотов токе двуокиси углерода и отделения нерастворимого остатка, в фильтра определяли сульфатную серу осаждением хлористым барием. Нерастворимый остаток экстрагировали ацетоном для удаления свободной серы, а осток исследовали на пиритную серу. Общее содержание серы было определно из отдельной навески окислением смесью раствора брома в четыреххлюристом углероде и азотной кислоты и осаждением хлористым барием.

Общее содержание железа также определяли из отдельной навески обемным методом — титрованием бихроматом калия после разложения проб царской водкой с последующим упариванием с соляной кислотой и восст.

новления железа двухлористым оловом.

Анализ проводился из проб, извлекаемых из спирта, в котором они храились, и измельчаемых непосредственно перед взятием навески. Определеие сульфидной, свободной, пиритной и сульфатной серы проводилось в рех различных пробах.

В результате анализа получены следующие данные (в процентах):

	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Сульфидная сера	30,21	29,87	31,20
Свободная сера Пиритная сера	8,43 0,09	$8,24 \\ 0,14$	9,55 0,06

Содержание сульфатной серы было очень небольшим (0,02—0,05%); на была, очевидно, «примесью» и образовалась в результате частичного кисления при измельчении пробы перед анализом. Примесью является акже кремневая кислота, содержание которой равно 2,66% SiO₂; она вероятно попала в конкреции за счет частичного загрязнения их вмещающей породой (серой глиной), о чем можно судить по величине нерастворимого в сислотах остатка, составляющего 4,50%.

Определение общего содержания серы в конкрециях проводилось из вух параллельных навесок одной и той же пробы. Общее содержание серы оставило 38,22 и 38,38%.

Некоторое небольшое расхождение между непосредственно определенным общим содержанием серы и подсчитанным при суммировании содержания различных форм соединений серы, может быть объяснено тем, что пределения велись из различных проб и довольно малых навесок.

Так как сера в конкрециях связана с железом, то было также проведено определение общего содержания железа из двух параллельных наве-

ок третьей пробы; при этом было найдено 54,49 и 54,50% Fe.

Кроме того, при любезном содействии Э. В. Гусяцкой было проведено пектральное исследование конкреций, которое показало присутствие икеля, кобальта и меди в тысячных долях процента и мышьяка в десятых долях процента.

Обратив внимание на то, что свободная сера была найдена в довольно больших количествах, мы для проверки поставили определение ее прямой экстракцией ацетоном из навески первоначального вещества без предварительной обработки его соляной кислотой. При этом в конкрециях в двух пробах было найдено 0,2 и 0,3% элементарной серы.

Таким образом сера, извлеченная экстракцией ацетоном из остатка после разложения навески соляной кислотой, не являлась, вероятно, «свободной» серой, а в основном выделилась при разложении пробы соляной

кислотой.

Можно сказать, что исследованные конкреции состоят преимущественно из FeS; что же касается серы, выделяющейся при разложении материала соляной кислотой, то, видимо, она не является «свободной», а связана с сернистым железом в виде разлагаемой соляной кислотой формы FeS₂. Единственной из наблюдавшихся форм FeS₂, разлагаемых соляной кислотой, является мельниковит, описанный Доссом (13,14).

При обработке мельниковита соляной кислотой один атом серы дисульфида железа выделяется в виде сероводорода, а другой — в виде свободной серы. Следовательно, зная количество свободной серы, выделяющееся при разложении материала соляной кислотой и отнеся его за счет атома серы, выделяемого из мельниковита в свободном состоянии, мы можем, вычитая такое же количество серы из общего количества ее, выделяющегося в виде сероводорода, определить: 1) количество истинно сульфидной серы (связанной в виде FeS); 2) количество серы, связанной в виде мельниковита (разлагаемая соляной кислотой форма дисульфида железа).

Таким образом, полученные данные можно представить в следующо виде (в процентах):

	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Сульфидная сера	22,03	21,88	21,90 18,60
Сера мельниковита Пиритная сера	$ \begin{array}{c} 16,36 \\ 0,09 \end{array} $	15,98 0,14	0,06
Свободная сера		0,3 средн.	
Сульфатная сера	0,02-	0,05∫ всех п	poo

Учитывая, что проведенное в пробе 3 контрольное определение желен хорошо увязывается с содержанием вышеперечисленных форм серы, г, можем сделать пересчет различных форм соединений серы на соединении с железом, в виде которых они действительно находятся в исследуем; конкрециях.

Результаты пересчета следующие (в процентах):

	Проба 1	Проба 2	Проба 3
FeS (сульфид)	60,48	60,07	60,12
FeS ₂ (мельниковит)	30,72	30,05	34,90
FeS ₂ (пирит, марказит)		0,26	0,11
S (свободная)	0,2-0	0,3) средн.	для
FeSO ₄ (сульфат)	0,09	0,24 ⁻) BCEX I	троб

Полученные результаты показывают, что конкреции состоят в основни из сернистого железа, содержащего значительные количества дисульфижелеза, разлагаемого соляной кислотой (очевидно, мельниковит), и неболю

шого количества пирита (марказит).

Видимо, скопления коллоидной формы гидротроилита, постепенно до гидратируясь в процессе диагенеза, переходят в мажущиеся полутверд устустки, отмеченные А. Д. Архангельским. При дальнейшей дегидратацу и уплотнении такой сгусток, вероятно, переходит в конкрецию FeS. Можо предполагать, что в следующей стадии начинается постепенное присоедо нение второго атома серы с образованием метастабильной формы двухсерностого железа — мельниковита, которая в дальнейшем уже переходит в маказит и пирит.

Таким образом, можно с известной долей уверенности предполагат что найденные конкреции являются переходной формой на пути превращен:

гидротроилита в пирит (марказит).

Институт океанологии Академии наук СССР

> Поступило 3 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Н. И. Андрусов, Изв. Русск. геогр. общ., 26, 5, 398 (1890). 2 Н. И. Адрусов, Изв. Русск. геогр. общ., 28, 4, 370 (1892). 3 А. Г. Титов, Изв. Анн.-и. инст. при физ.-мат. фак. 1 МГУ, в. 1—2, 46 (1928). 4 Вöggild, Report on the Danish Oceanographical Expedition 1900 — 1910 to the Mediterranean and Adjacent Sestepenhagen, 1912. 5 М. Сидоренко, Зап. Новоросс. общ. естествоисп., 24, в. 97 (1901). 6 П. Т. Данильченко, Н. И. Чигирин, Тр. Особ. зоол. любо и Севаст. биол. станц. АН СССР, сер. 2, № 10, 141 (1926). 7 Д. М. Раузер-Черну сова, Изв. АН СССР, сер. 7, ОМЕН, № 3, 273 (1928). 8 Э. А. Остроумов, Тинст. океанол. АН СССР, 7, 70 (1953). 9 А. Д. Архангельский, Н. М. Стри ов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 194 Ов. В. Чухров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 129 (1936). 12 Э. А. Остроя мов, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 7, 57 (1953). 13 Б. Досс, Ежеголн. геол. мине России, 10, 212 (1908—1909). 14 В. Doss, Zs. prakt. Geol., 20, 453 (1912).

БИОХИМИЯ

и. А. ЧУДИНОВА

К МЕХАНИЗМУ ВЗАИМОДЕЙСТЕИЯ ТСКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ С КАТАЛАЗОЙ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 27 IV 1957)

В предыдущих работах (1,2) нами была показана возможность выделения очищенном виде из опухолевой ткани препарата*, проявляющего ингинторное действие на каталазу печени нормальных мышей в опытах in vivo.

С целью выяснения механизма действия препарата, нами были поставены опыты по прямому взаимодействию его с очищенными препаратами

аталазы.

О влиянии опухолевых гомогенатов или экстрактов на активность калазы в опытах іп vitro в литературе имеются противоречивые данные. ак, опыты, поставленные с печеночными гомогенатами ((3,4) и др.) как сточниками каталазы дали отрицательные результаты. Напротив, экспериенты (5) с кристаллической каталазой и Kochsaft из опухолевой ткани оказали прямое действие экстракта на фермент при 0°. Авторы этого истедования считают, что при постановке опытов іп vitro большую роль грает температурный режим, так как при 37° печеночный гомогенатам проявляет нейтрализующее действие по отношению к ингибитору ваталазы из опухолей.

В наших опытах in vitro мы использовали очищенные препараты катаазы и ингибитора, выделенного из опухолевой ткани. Препарат каталазы отовился из бычьей печени по методу(6). Концентрация растворов выделеного фермента выражалась в количестве железа гематиновых групп. Для пределения последнего был использован метод (7) определения железа гепоглобина крови с помощью α—α1-дипиридила.

В качестве рабочего раствора при постановке опытов in vitro мы польовались раствором каталазы, содержащим 19,1 ү железа в 1 мл раствора

ермента.

Препарат ингибитора каталазы получали из опухолевой ткани желудка еловека в виде кристаллической хлорплатиновой соли, от которой он осво-

ождался для постановки опыта по ранее описанной методике $(^1,^2)$.

Инкубирование смеси ингибитора и фермента проводилось при 0° ри рН 6.5—6.7. Активность каталазы определялась по методу $(^{\circ})$ и выражась константой мономолекулярной реакции $(K \cdot 10^{-8})$ по формуле $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. езультаты исследования показаны в табл. 1, из которой видно, что ингимотор резко тормозит активность каталазы. Повышая количество препарата, озможно добиться полного торможения активности фермента.

Желая выяснить характер взаимодействия ингибитора и фермента, мы вучали отщепление при этом гематиновых групп каталазы. Определение елеза гематиновых групп, проведенное после диализа исследуемой смеси, оказало, что при неполном торможении активности фермента оно распресляется по обе стороны коллодийной мембраны, в случае же полного тор-

649

^{*} Химическая природа препарата с антикаталазным действием и его индивидуальность длежат дальнейшему изучению.

можения определяется лишь за коллодийной мембраной (табл. 2). Необ ходимо отметить, что определяемое в этих случаях железо является не свободным, но связанным в комплексе, так как без предварительного разрушения гематиновых групп оно не определяется.

Таблица 1

NeNe II. II.	Состав инкубационной смеси	Активность фермента в 1 мл раствора после инкубации	Процент торможения
1	2 мл фермента + 1 мл воды	1124.10-3	Aprilable
2	2 мл фермента + 1 мл препарата (2 мг хлор- платината)	213 · 10-3	80
3	2 мл фермента + 1 мл препарата (4 мг хлор- платината)	0	100

Проведенный в контрольном опыте диализ раствора каталазы показа. что в этом случае железо гематиновых групп не проходит через коллодинную мембрану, т. е. отщепления гемина при диализе фермента не происходит.

В коллодийном мешочке при диализе исследуемой смеси наблюдаетс выпадение осалка, дающего при анализе положительную биуретовую ракцию.

Таблица 2

• 11		Содержание железа в инку- бационной смеси после диа- лиза (ү)			
Состав инкубационной смеси		в коллод. ме- шочке (3 мл)	в диализ. во- дах (3 мл)		
1 2	2 мл фермента + 1 мл воды 2 мл фермента + 1 мл пре-	38,1	_		
3	парата (2 мг хлорплати- ната) 2 мг фермента + 1 мл пре-	10	28		
	парата (4 мг хлорплати-	_	40		

Проведенные опыты позволяют сделать предположение, что ингибито вступая во взаимодействие с каталазой, нарушает связь геминовой простетческой группы фермента с апоферментом. Возможно, что при добавлени ингибитора образуется комплекс с белковым компонентом каталазы.

Как известно из литературы, фотометрическая кривая адсорбции каталаз имеет два максимума — при 280 и 404 мр. Спектрофотометрическое и следование анализируемой смеси выявило наличие одного максимума п глощения при 260 мр (рис. 1 А), характерного для препарата ингибитор Оба максимума фермента при этом совершенно не определяются. Так ка препарат ингибитора обладает очень большой поглощающей способносты можно было предположить, что он маскирует спектр поглощения каталаз в разведенных растворах последней, ибо и в случае неполного торможени активности фермента мы наблюдали только один максимум, принадлежащи ингибитору.

Диализ смеси против дистиллированной воды позволил обнаружим максимум поглощения фермента при неполном торможении его активност Кривая адсорбции содержимого коллодийного мешочка в этом случае о ладает двумя максимумами — при 280 и 494 мр (рис. 1 Б). В случае полно 650

иожения активности каталазы эти максимумы полностью исчезают и не диализа.

В связи с результатами описанных выше опытов in vitro представляют срес недавно опубликованные работы ((8) и др.) по определению железа фиринов в крови опухолевых и нормальных животных. Согласно данатих работ, в опухолевом организме в сравнении с нормой наблюдается пичение содержания железа свободных порфиринов и уменьшение сожания железа протопорфиринов

Результаты проведенных нами опытов согласуются с этими данными елают возможным предположение, что накопление свободных порфири-

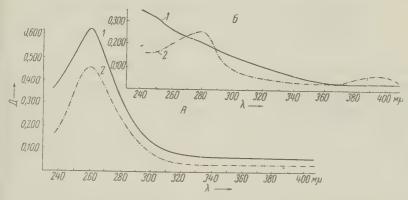


Рис. 1. Адсорбция исследуемой смеси до диализа (A) и после диализа (содержимое коллодийного мешочка) (E): I — полное торможение. 2 — неполное торможение

в в опухолевом организме может явиться результатом воздействия инги-

гора каталазы на протопорфирины.

Выпадение белка при диализе смеси каталазы и ингибитора и обнаружние железа гематиновых групп за диализационной мембраной указывает то, что при прямом взаимодействии ингибитора с каталазой происходит цепление простетической группы от белковой части молекулы фермента. Считаю своим долгом принести благодарность проф. А. М. Кузину за веты и помощь в работе.

Институт экспериментальной патологии и терапии рака Академии медицинских наук СССГ Поступило 21 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Кузин, К. С. Шароухова, И. А. Чудинова, Биохимия, в. 1, 126 (1955). ² А. М. Кузин, И. А. Чудинова, ДАН, 107, № 2, 289 56). ³ J. Р. Greenstein, J. Nat. Cancer. Inst., 3, 397 (1943). ⁴ W. Nakara, F. Fukuoka, Japan. Med. J., 1, 271 (1948). ⁵ А. В. Нагвгеаves, Р. Deutsch, Cancer Res., № 2, 720 (1952). ⁶ Н. Таиber, Е. L. Petit, Biol. Chem., 195, 2, 703 (1952). ⁷ R. C. Dickenman, B. Crafts, B. Lan, h. Biochem. and Biophys., 53, № 2, 381 (1954). ⁸ С. Т. Sugimura, M. Umedo, Ono, Japan. J. Canc Res. 47, № 1, 87 (1956). ⁸ Н. Еиler, К. Josephn, Ann. Chem., 452, 158 (1927).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОМ

Академик АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ и Н. М. БОБКОВА

влияние цезия на светопреломление силикатных стекол

Свойства стеклообразных систем, содержащих цезий, до последь времени не были предметом систематического изучения, хотя повед цезия в стекле может представлять интерес, так как он занимает в подической системе элементов особое положение, отличаясь самым больмонным радиусом и наиболее сильно выраженными основными свойства

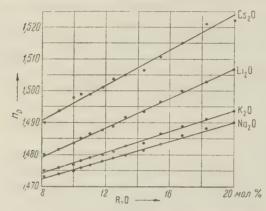


Рис. 1. Показатели преломления стекол системы $R_2O - SiO_2$

В литературе имеются вы зывания, посвященные л отдельным частным вопроповедения его в стеклах (1-

В научно-исследователью лаборатории стекла и силу тов Белорусского политех ческого института была вынена систематическая экприментальная работа по из нию свойств цезиевых стек В настоящей статье дается сание некоторой части ее, священной светопреломле силикатных стекол, содержанцезий.

Исследовались три сист

в стеклообразном состоян I — Cs_2O — SiO_2 ; II — Cs_2O — CaO — SiO_2 и III — Cs_2O — Na_2O — SiO_2 — SiO_2 . Одновременно с системой Cs_2O — SiO_2 производился систекол Li_2O — SiO_2 ; Na_2O — SiO_2 и K_2O — SiO_2 , в которых щелоч компонент вводился в равномолекулярных количествах с Cs_2O .

Составы двухкомпонентных стекол находились в пределах от 80 92 мол. % SiO₂ и от 20 до 8 мол. % Cs₂O. Синтез стекол производили силитовой печи с выдержкой в течение одного часа при температуре 13 Показатели преломления их, измеренные иммерсионным методом, д на рис. 1.

Расчеты показали, что опытные показатели преломления двухког нентных литиевых, натриевых и калиевых силикатных стекол полнос согласуются с теоретическими, подсчитанными по методу А. А. Аппена

Как видно из рис. 1: $\bar{1}$) с увеличением содержания Cs_2O в двухког нентных силикатных стеклах показатель преломления их возраст 2) цезиево-силикатные стекла имеют более высокий показатель преломия, чем литиевые, натриевые и калиевые равномолекулярного сост 3) светопреломление двухкомпонентных силикатных стекол понижает зависимости от содержания щелочного окисла в следующем поря $Cs_2O - Li_2O - K_2O - Na_2O$.

Для изучения роли цезия в трехкомпонентных стеклах была избр

ть диаграммы R₂O — CaO — SiO₂, соответствующая промышленным со-

Были синтезированы четыре серии стекла: 1) Li_2O — CaO — SiO_2 ; Na_2O — CaO — SiO_2 ; 3) K_2O — CaO — SiO_2 и 4) Cs_2O — CaO — SiO_2 . тавы их: SiO_2 от 70 до 80 мол. %; CaO от 5 до 15 мол. % и R_2O от 10 до мол. % (рис. 2). Синтез составов производился при условиях, аналогичсинтезу двухкомпонентных стекол.

Показатели преломления литиевых, натриевых и калиевых стекол,

еделенные опытным путем, полтью согласуются с полученныпо расчету на основе метода А. Аппена.

Светопреломление трехкомпотных стекол понижается в слеощем порядке в зависимости от очных окислов: Li₂O — Na₂O —), т. е. при молекулярной заle Li₂O на Na₂O и Na₂O на К₂O азатель преломления стекол ньшается. Можно было бы предожить, что такой же эффект учится в трехкомпонентном кле и при замене K₂O на Cs₂O, е. светопреломление еще более изится. Однако результаты изений показали, что светопреіление стекол с содержанием О оказалось выше такового для

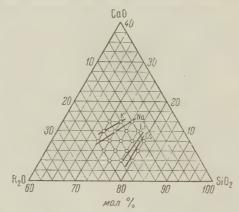


Рис. 2. Кривые составов стекол системы R_2O — CaO — SiO_2 , имеющих показатели преломления 1,520. Точки отвечают составам опытных стекол

тиевых, натриевых и калиевых стекол аналогичного молекулярного тава. Это явление, вероятно, вызвано иным поведением Cs₂O в стекле. К как ион цезия является одним из самых крупных катионов при одеременно малом заряде, то в стекле он, очевидно, подвергается дефорции, а это оказывает существенное влияние на поведение цезия в стекле на светопреломление последнего.

Возрастает показатель преломления стекол и при увеличении в них

ержания Сѕ2О.

Таким образом, расположение щелочных окислов по убывающему влиято их на светопреломление трехкомпонентных стекол имеет следующий оядок: Cs₂O — Li₂O — Na₂O — K₂O, т. е. окись цезия оказывает большее изние на светопреломление известково-силикатных стекол, чем остальнее щелочные окислы.

Изучение светопреломления опытных трехкомпонентных стекол покавает, что: 1) с увеличением содержания Сѕ₂О показатель преломления их растает; 2) цезиевые трехкомпонентные стекла обладают более высоким топреломлением, чем подобные же литиевые, калиевые и натриевые

кла равномолекулярного состава.

Соли цезия в настоящее время являются сравнительно дорогими компотами для изготовления стекла. Поэтому была предпринята попытка почть стекло с содержанием цезия путем введения природных минералов. совым может служить поллуцит — природный минерал, наиболее богацезием. Однако поллуцит имеет высокую огнеупорность (около 1690°) ребует легкоплавких добавок для получения стеклообразного расплава. И участии этого минерала и с добавлением окиси натрия были синтезивны четырехкомпонентные стекла системы Cs2O — Na2O — Al2O3 — 22. Выбор составов в этой системе ограничивался тем, что окись цезия одится в минерале в связанном состоянии с Al2O3 и SiO2. Поэтому при личении содержания в стекле окиси цезия неизменно увеличивалось и сржание глинозема.

Состав поллуцита, примененного для синтеза стекол (в %): SiO_2 48 Al_3O_3 18,50; CaO_3 0,10; CaO_3 0,09; CaO_3 0,96; CaO_3 28,25; CaO_3 1. п. п. 1,00. Состекла с применением поллуцита был рассчитан следующим образом. диаграмме состояния CaO_3 12 CO_3 65). В которой содержание CaO_3 12 CO_3 13. В которой содержание CaO_3 13 CO_3 14 CO_3 15 CO_3 16 CO_3



мерно такое же, как и в поллуи Состав этой эвтектики (в %): \$43,9; A1₂O₃ 18,7; Na₂O 37,4. Тегратура плавления ее 915±5°. ходим из эвтектики F' и «доляем» к ней Сs₂О. Фактичиспользуется состав поллуци к нему добавляется такое колство Na₂O, которое вместе с A и SiO₂, находящимися в поллуи соответствует эвтектике F'. Тисходным четырехкомпонент стеклом будет состав (в вес. SiO₂ 35,0; A1₂O₃ 14,5; Na₂O 2 Cs₂O 20,6.

Это стекло, как показали пки в силитовой печи, полнос

проваривается и осветляется уже при температуре 1300°. Так как этот состекла содержит большое количество щелочных окислов, в частности Na оно должно обладать рядом отрицательных свойств, например низкой мической устойчивостью. Поэтому при выборе следующих составов степреследовалась цель уменьшить содержание Na₂O за счет увеличения

держания SiO₂. Увеличение содержания SiO₂ при уменьшении Na₂O велось через каждые 3% при неизменном содержании Cs₂O и Al₂O₃ до тех пор, пока получались стекла с удовлетворительным проваром при температуре 1350°. Всего было сварено 10 серий стекол системы Cs₂O—Na₂O—Al₂O₃—SiO₂, в которых содержание окиси цезия составляло: 20,6; 18; 16; 14; 12;

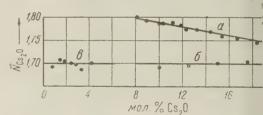


Рис. 4. Парциальные числа окиси цезия для с преломления: a—в системе Cs_2O — SiO_2 ; b—в системе Cs_2O —CaO— SiO_2 ; b—в системе Cs_2O —CaO— SiO_2 ; b—в системе Cs_2O —CaO—

10; 8; 6; 4 и 2%. Соотношение $Cs_2O: Al_2O_3$ всегда оставалось постеным, что дало возможность изобразить эту четырехкомпонентную систевиде треугольной диаграммы (рис. 3) и позволило графически изобраманение показателя преломления в стеклах изучаемой системы.

Изучение светопреломления четырехкомпонентных стекол показыв что с увеличением содержания окиси цезия показатели преломле стекол системы Cs₂O — Na₂O — Al₂O₃ — Cs₂O увеличиваются

стекол системы Cs₂O — Na₂O — Al₂O₃ — Cs₂O увеличиваются. На основании полученных данных была сделана попытка рассчи парциальное число Cs₂O для светопреломления на основе метода А. А. пена. Расчет был произведен для двух-, трех-и четырехкомпонентных кол.

Парциальное число окиси цезия для светопреломления \overline{N}_{Cs_2O} в двух понентных силикатных системах имеет склонность к уменьшению при личении содержания Cs_2O (рис. 4, a). Зависимость \overline{N}_{Cs_2O} от количества в стекле прямолинейна. Формула для подсчета парциального числа следнего имеет вид:

$$\overline{N}_{Cs_2O} = 1,740 + 0,005(20 - a),$$

де $\overline{N}_{\text{Cs},0}$ — парциальное число окиси цезия для светопреломления, 1,740 — значение $\overline{N}_{\text{Cs},0}$ при 20 мол. % Cs₂O в стекле, a — содержание окиси цезия в стекле ($a \leq 20$ %).

Значения парциальных чисел Cs_2O для светопреломления в трехкомпонентных силикатных системах незначительно колеблются около некоторой средней величины (рис. 4, б). Это дает возможность считать парциальное нисло Cs_2O для светопреломления в трехкомпонентных силикатных стектах постоянным. Значение \overline{N}_{Cs_2O} оказалось равным 1,700.

Расчет парциального числа окиси цезия в четырехкомпонентных силикатных стеклах был выполнен для тех составов, в которых содержание Na₂O не превышает 20 мсл. %. Значения $N_{\text{Cs}_2\text{O}}$ в стеклах системы Cs₂O — Na₂O — Al₂O₃ — SiO₂, так же как и в трехкомпонентных стеклах, колеблются около некоторой постоянной величины (рис. 4, θ). $N_{\text{Cs}_2\text{O}}$ в четырехкомпонентной системе получено равным 1,700.

Таким образом, парциальное число окиси цезия в стеклах сложного

состава можно считать постоянным и равным 1,700.

В двухкомпонентных силикатных стеклах $\bar{N}_{\text{Cs}_2\text{O}}$ не только оказалось переменным, но и по своему абсолютному значению значительно выше такового в многокомпонентных стеклах. Такое различное поведение щелочных окислов в стеклах уже было отмечено А. А. Аппеном (6). Настоящая экспериментальная работа подтвердила правильность наблюдений А. А. Аппена и добавила к ряду щелочных окислов новый изученный компонент Cs_2O . По показателю преломления двухкомпонентных стекол щелочные окислы располагаются следующим образом: $\text{Cs}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$, а в стеклах сложного состава $\text{Cs}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.

Таким образом, на светопреломление всех силикатных стекол окись цезия оказывает наибольшее влияние по сравнению со всеми остальными щелочными окислами.

Белорусский политехнический институт] Минск Поступило 20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЯИТЕРАТУРА

¹ Elements of Glass, Stained Glass, 42, № 11, 39 (1947) ² К. Кйһпе, Silikattechnik, № 5, 190 (1955). ³ К. Кйһпе, Silikattechnik, № 11, 45 (1956) ⁴ А. А. Аппен, ДАН, 69, № 6, 841 (1949). ⁵ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1954, стр. 160—163. ⁶ А. А. Аппен, ЖПХ, 24, № 10, 1001 (1951).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИУ

С. С. ЛИСНЯК, Е. П. ТАТИЕВСКАЯ и член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЫСШИХ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ГРАФИТОМ И ДРЕВЕСНЫМ УГЛЕМ С ДЭБАВКАМИ Na_2CO_3 И K_2CO_3

В ранее опубликованных работах по восстановлению окислов желез углеродом с добавками не имеется еще достаточно данных для суждения механизме этого процесса (1^{-3}) .

Целью настоящего исследования является выяснение кинетики и меха низма восстановления высших окислов железа углеродом с добавками

Na₂CO₃ и K₂CO₃.

Окись железа мы получали путем прокалки гидроокиси сначала при 500°, а затем при 800°. Магнитную окись получали окислением губчатого

железа * двуокисью углерода при 800°.

В качестве восстановителей были использованы ачесоновский графит и древесный уголь (березовый), раздробленные и прокаленные без доступа воздуха при температуре 1180° в течение 2 час., после чего они откачивались в вакууме при 1100° в течение 10—20 час.

Добавками служили химически чистые Na2CO3 и К2CO3, предваритель

но просушенные при температуре 110—120°.

Исходная смесь готовилась тщательным перемешиванием и совместным истиранием окисла (77%)** и графита или угля (23%) в агатовой ступке К приготовленной смеси добавлялись порошкообразные Na₂CO₃ или K₂CO₃ в количестве 1% по отношению к окислу. После этого смесь снова переме-

шивалась и истиралась.

Все опыты проводились в вакууме с непрерывной откачкой газообразных продуктов реакции форвакуумным насосом и насосом Лангмюра. Контроль за убылью в весе осуществлялся с помощью пружинных кварцевых весов. Установка позволяла производить анализ состава газообразных продуктов реакции, не прекращая опыта. Это достигалось с помощью двух параллельно установленных и охлаждаемых жидким азотом ловушек, в которых попеременно вымораживалась двуокись углерода. Количество окиси углерода определялось по разности между убылью в весе и количестве СО2.

Для вычисления скорости реакции находилось количество отнятого кис лорода, выраженное в процентах к исходному количеству кислорода окисла

за определенный промежуток времени.

Результаты опытов представлены на рис. 1—3.

Из рис. 1 видно, что восстановление окиси железа древесным углем с за метной скоростью протекало уже при температуре 700°. При 750° скорость восстановления окиси железа древесным углем быле, чем в случае

восстановления графитом даже при температуре 850°.

Добавки Na₂CO₃ и K₂CO₃ в случае восстановления древесным углем при температуре 700° лишь незначительно увеличивали скорость процесса В опытах по восстановлению графитом при температуре 850° эффектускорения оказался большим.

** Соотношение твердых веществ выражено в весовых процентах, а газообразных — в объемных.

^{*} Железо было получено из окиси, прокаленной при 500° путем восстановления ее во ородом при 550°.

Восстановление магнитной иси железа древесным углем чиналось при температуре 800° ис. 2), а графитом при 950°

ис. 3).

Добавки Na₂CO₃ и К₂CO₃ увечивали скорость восстановлетя Fe₃O₄ обоими видами углей. скорение в случае восстановлеия древесным углем (рис. 2) при мпературе 800° было незначильным. Зато при температуре 10° добавки №2СОз и К2СОз гльно увеличивали скорость рекции. В опытах по восстановению Fe₃O₄ графитом (рис. 3) эи температурах 900—1000° эфект ускорения был тоже боль-

Добавка К 2СО 3 почти во всех тучаях оказывала большее влиние, чем добавка Na₂CO₃.

Скорость восстановления высих окислов железа древесным глем по мере протекания всего роцесса уменьшалась (рис. 2); при восстановлении же рафитом выявлялся минимум, оответствующий началу восстаовления FeO→Fe (рис. 3).

В газообразных продуктах еакции при восстановлении е₂O₃ до степени восстановлеия, равной 11%, во всех слуаях обнаруживалось 100% О2. При дальнейшем восстаовлении Fe₂O₃, а также при осстановлении Fe₃O₄ концентация СО2 по мере протекапроцесса RN уменьшалась. случае применения графита онцентрация СО2 в газе была ыше, чем при восстановлении ревесным углем. Так, до стеени восстановления Fe₃O₄, равой 25%, в опытах с графитом онцентрация СО 2 уменьшалась т 80 до 30%, и в опытах с дреесным углем — от 50 до 12%.

Согласно современным предтавлениям о механизме востановления окислов железа уг-

. е. по схеме:

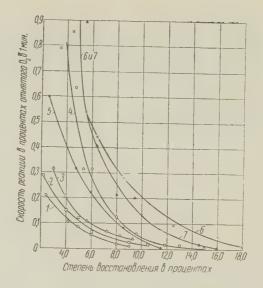


Рис. 1. Восстановление ${\rm Fe_2O_3}$: 1 — древесный уголь, 700° ; 2 — древесный уголь + Na₂CO₃, 700° ; 3 — древесный уголь + K₂CO₃, 700° ; 4 — древесный уголь, 750° ; 5 — графит, 850° ; 6 — графит + Na₂CO₃, 850° ; 7 — графит + + K₂CO₃, 850°

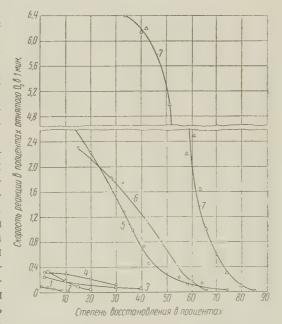


Рис. 2. Восстановление Fe_3O_4 древесным углем: $1-800^\circ$; $2-Na_2CO_3$, 800° ; $3-K_2CO_3$, 800° ; $4-850^\circ$; $5-900^\circ$; $6-Na_2CO_3$, 850° ; $7-K_2CO_3$,

еродом (4-6), восстановление протекает через посредство газообразной киси углерода, образующейся по реакции взаимодействия СО2 с углем,

$$\operatorname{Fe}_{x} \operatorname{O}_{y} + \operatorname{CO} \to \operatorname{Fe}_{x} \operatorname{O}_{y-1} + \operatorname{CO}_{2}, \tag{1}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO.$$
 (2)

657

Увеличение скорости восстановления высших окислов железа при пе ходе от графита к древесному углю объясняется тем, что в случае примения графита скорость реакции образования окиси углерода ниже, чем

случае применения древесного угля (4).

Известно (7), что окись железа может восстанавливаться до магнить окиси в условиях, когда в газовой фазе концентрация CO_2 близка к 100. Для восстановления Fe_3O_4 до FeO содержание CO_2 не должно превыша 60-80% в исследуемой нами области температур. Такой состав газа г

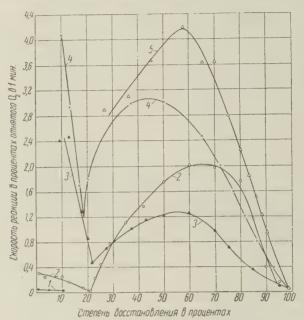


Рис. 3. Восстановление Fe_8O_4 графитом: $1-950^\circ$; $2-1000^\circ$; $3-K_2CO_8$, 900° ; $4-Na_2CO_8$, 100° ; $5-K_2CO_8$, 950°

восстановлении Fe_3O_4 может быть получен в результате повышения теми ратуры. Этим можно объяснить тот факт, что Fe_3O_4 восстанавливается п

более высоких температурах, чем Fe2O3.

Из литературы известно $(^4,^8)$, что добавки солей щелочных металл ускоряют как реакцию (1), так и реакцию (2). Следовательно, при восстновлении углеродом добавки Na_2CO_3 и K_2CO_3 могут ускорить обе стади а тем самым и суммарный процесс. Влияние добавок Na_2CO_3 и K_2CO_3 м жет быть связано, во-первых, с образованием поверхностных соединени облегчающих акты адсорбционно-химического взаимодействия, а во-ворых, с внедрением атомов или ионов щелочного металла в решетку окисла углерода. Последнее приводит к увеличению реакционной способнос углерода и к облегчению перестройки кристаллической решетки в окиснфазе $(^4, ^9)$.

По-видимому, образование поверхностных соединений и внедрение ат мов или ионов щелочного металла происходит через предварительное раложение добавки на $Me_2O + CO_2$ с последующим испарением и адсорбци Me_2O на реакционных поверхностях окисла и углерода. Поэтому эффе

ускорения возрастает с увеличением температуры.

Состав газообразных продуктов восстановления указывает на соотниние скоростей косвенного восстановления (реакция (1) и газификации улерода, реакция (2)). Так, при восстановлении Fe₂O₃ в результате того, чреакция (1) протекает значительно быстрее реакции (2) в газообразни продуктах не было обнаружено окиси углерода в заметных количества 658

При восстановлении окиси железа обоими видами углерода газовая фаза соответствует области устойчивости Fe₃O₄, а при восстановлении магнитной окиси графитом она соответствует устойчивости вюстита, т. е. восстановление в этих условиях протекает однозонально. Это было показано ранее рентгеноструктурными исследованиями продуктов восстановления окислов железа

графитом (5).

При восстановлении же Fe₃O₄ древесным углем картина изменяется. Уже при степенях восстановления порядка 10-15%, т. е. когда Fe_3O_4 еще полностью не восстановилось до FeO, состав газовой фазы устанавливается таким, что становится возможным появление металлического железа. Это обстоятельство, а также и то, что на кинетических кривых восстановления древесным углем отсутствует минимум, указывает на одновременное протекание процесса на двух реакционных зонах (Fe₃O₄/FeO и FeO/Fe).

Действительно, при степени восстановления Fe₃O₄ равной 30% продукты реакции, как показал рентгено-структурный анализ, состояли из $\mathrm{Fe_3O_4}$, FeO и Fe.

Результаты выполненной работы позволяют отметить некоторые особенности в кинетике и механизме восстановления высших окислов железа твердым углеродом и установить ускоряющее влияние добавок K₂CO₃ и Na₂CO₃ на этот процесс.

Институт металлургии Уральского филиала Академии наук СССР Поступило 4 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. C. Wiliams R. A. Ragatz, Ind. and. Eng. Chem., 28, 130 (1936). ² K. Iwasé, M. Fukusima, Chem. Zbl., 1829 (1933). ³ H. Susukida, K. Sano, Chem. Abstr., 47, № 3, 956 (1953). ⁴ O. A. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, 4,1, Свердловск — Москва, 1950, стр. 499, 140. ⁵ В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 29, № 2, 272 (1955). ⁶ С. С. Лисняк, Кандидатская диссертация, Уральский политехнический институт, Свердловск, 1955. ⁷ Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 13, № 4, 495 (1939). ⁸ Н. В. Мухин, В. В. Михайлов, Тр. Уральск. политехн. инст., 49, 159 (1954). ⁹ П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Серебренников, Тр. Уральск. политехн. инст., 49, 61 (1954).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. МАЛЮСОВ, Н. А. МАЛОФЕЕВ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНКОВ

О КОЭФФИЦИЕНТЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПРИ ИСПАРЕНИИ В ВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

Процесс испарения в высоком вакууме может протекать в равновесных условиях, когда все молекулы после отрыва от поверхности испарения, вследствие отражения от стенок замкнутого сосуда и в результате столкновений между собой, в конце концов, возвращаются в жидкую фазу, и в неравновесных условиях, когда все молекулы после отрыва от поверхности испарения попадают на поверхность конденсации и не возвращаются обратно.

Существует также и широко распространенный в молекулярной дистилляции промежуточный случай, когда длина свободного пробега молекул (λ) меньше, чем расстояние между конденсатором и испарителем (h). При этом определенная доля испарившихся молекул претерпевает ряд столкновений на пути к конденсатору и часть из них возвращается на поверхность

испарения.

При значительном повышении температуры резко уменьшается длина свободного пробега испарившихся молекул и в пространстве между испарителем и конденсатором наступает хаотическое движение молекул и каждая молекула пара имеет одинаковые шансы попасть или на поверхность конденсации или на поверхность испарения, если их площади одинаковы. В этом случае наступают условия испарения, близкие к равновесным, отличающиеся от них только тем, что процесс испарения идет с заметной скоростью и имеется отбор паров в виде дистиллята, стекающего с конденсатора.

Для идеальных бинарных смесей, подчиняющихся закону Рауля, коэффициент разделения при равновесном испарении (α_P), как известно, равен

отношению упругости паров чистых компонентов:

$$\alpha_{P} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} = \frac{P_{1}^{0}}{P_{2}^{0}}, \tag{1}$$

где y — концентрация легколетучего компонента в паровой фазе, x — то же, в жидкой фазе.

Для реальных смесей:

$$\alpha_P = \frac{P_1^0}{P_2^1} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \,, \tag{2}$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности компонентов в растворе. Для идеальных бинарных смесей значение коэффициента разделения при неравновесном испарении (α_M) в условиях молекулярной дистилляции определяется соотношением:

$$\alpha_{M} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} = \frac{P_{1}^{0}}{P_{0}^{0}} \sqrt{\frac{M_{2}}{M_{1}}},$$
 (3)

где M_1 и M_2 —молекулярные веса первого и второго компонентов. Уравнение (3) можно легко получить из формулы Кнудсена — Ленгмюра, определяющей скорость испарения чистого вещества в высоком вакууме:

$$n = P^0 A \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}},\tag{4}$$

где n — скорость испарения в г-моль/сек; P^0 — давление паров в дин/см²; M — молекулярный вес; A — поверхность испарения в см². Если считать, что парциальное давление компонента $P_i = P_i^{\,\circ} \, x_i \gamma_i$, то скорость испарения компонента в смеси будет определяться формулой:

$$n_i^{**} = P_i^0 x_i \gamma_i A \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i RT}} . \tag{5}$$

Молярная доля компонента в паре будет равна

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} .$$
(6)

Используя уравнения (5) и (6) и положив $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, приходим к соотношению (3) для идеальных смесей. Для реальных смесей

$$\alpha_{M} = \frac{\gamma_{1}}{\gamma_{2}} \frac{P_{1}^{0}}{P_{2}^{0}} \sqrt{\frac{M_{2}}{M_{1}}}$$
 (7)

Из формул (1), (2), (3) и (7) как для идеальных, так и для реальных смесей получаем:

$$\frac{\alpha_M}{\alpha_P} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \,. \tag{8}$$

В настоящее время еще не имеется достаточно данных, подтверждающих справедливость соотношения (8). В работах Хикмана и Тревоя $\binom{1}{2}$ для системы ди-2-этилгексилфталат-ди-2-этилгексилсебацинат (ЭГФ — ЭГС) были измерены величины $\alpha_{_{M}}$ и $\alpha_{_{P}}$, однако результаты их исследований не подтверждают соотношения (8). Коэффициент разделения α_{M} в условиях неравновесной дистилляции смеси ЭГФ — ЭГС определялся в тензиметре с «падающей струей» при давлении остаточных газов порядка $1\cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Определение $\alpha_{\scriptscriptstyle P}$ проводилось ими в замкнутом сосуде с вращающимся горизонтальным цилиндром. Условия опыта близко соответствовали равновесным, так как скорость отбора была очень незначительна $\left(\sim \frac{1}{2000} \right)$ от скорости испарения). По данным Хикмана и Тревоя в области температур ниже 120° значения коэффициентов разделения для смеси ЭГФ — ЭГС при равновесном и неравновесном испарении почти совпадают, а при температурах выше 120° величина α_ρ больше α_M , что противоречит теоретическим предпосылкам. Дело в том, что для смеси $\Im \Gamma \Phi - \Im \Gamma C$ отношение $lpha_M/lpha_P = \sqrt{M_1/M_2} = 1,045$ и поэтому следовало ожидать превышения значения $\alpha_{_M}$ над $\alpha_{_P}$ при низких температурах и равенства этих величин при высоких температурах, так как при повышении температуры неравновесный процесс испарения в результате увеличения числа столкновений молекул должен переходить в равновесный процесс.

Нами в аппаратах примерно той же конструкции, при давлении остаточных газов порядка $1\cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., было проведено (4) измерение α_M и α_P для системы дибутилфталат — дибутилазелаат (ДБФ — ДБА) в интервале

температур от 60 до 120°.

На рис. 1 представлены результаты этих опытов по определению зависимости α_M и α_P от температуры для $50\,\%$ смеси ДБФ — ДБА. Черной

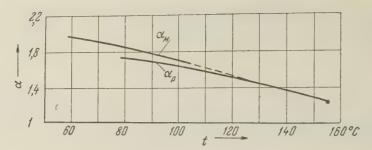


Рис. 1. Влияние температуры на α_M и α_P для системы ДБФ — ДБА

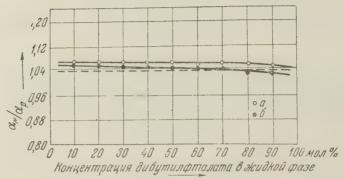


Рис. 2. Влияние состава и температуры на отношение $\frac{\alpha_M}{\alpha_P}$ для системы ДБФ — ДБА. $a-t=80^\circ$, $b-t=100^\circ$

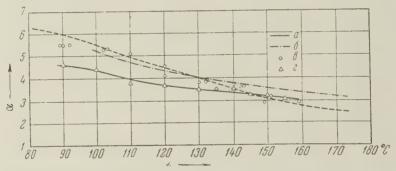


Рис. 3. Влияние температуры на α_M и α_P для системы ЭГФ — ЭГС. $a\left(\alpha_M\right)$ и $\delta\left(\alpha_P\right)$ — данные Хикмана и Тревоя; $\boldsymbol{s}\left(\alpha_M\right)$ и $\epsilon\left(\alpha_P\right)$ — наши данные

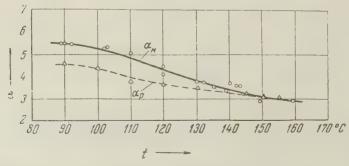


Рис. 4. Зависимость α_M и α_P от температуры для системы ЭТФ— ЭГС по нашим данным

кой обозначен результат, полученный Вильямсом (3) при определени α_{ρ} в равновесном аппарате при 155°. Рассмотрение опытных данных, едставленных на рис. 1, позволяет сделать заключение, что эти дане не противоречат теории, так как $\alpha_{M} > \alpha_{\rho}$ при низких температурах отношение α_{M}/α_{ρ} стремится к единице по мере повышения темперары. Из рис. 2, где представлена зависимость отношения α_{M}/α_{ρ} отниентрации ДБФ в жидкой фазе при 80 и 100°, видно, что для систел ДБФ — ДБА отношение α_{M}/α_{ρ} близко к величине $\sqrt{M_{2}/M_{1}} \simeq 1,040$. Виду того, что полученные результаты не соответствовали данным икмана и Тревоя, нами были проведены также исследования для опретения α_{M} и α_{ρ} для смеси ЭГФ — ЭГС.

Результаты этих исследований приведены на рис. 3 и 4, из которых дно, что наши данные о значениях α_M , полученные в тензиметре с адающей струей», весьма близко совпадают с результатами Хикмана Тревоя, а данные по α_P , полученные в замкнутом сосуде с вращаючимся барабаном, во всем исследованном интервале температур несколько же, чем у Хикмана и Тревоя. Мы не можем объяснить причину схождений, однако возможно, что в опытах Хикмана и Тревоя при

пределении α_{ρ} имела место частичная ректификация.

На рис. 4 приведена полученная в наших опытах зависимость α_M α_p от температуры. Здесь точно так же, как и в случае смеси $5\Phi-\Delta BA$, отношение α_M/α_p от величины большей единицы при низих температурах стремится к единице с повышением температуры. Интесно отметить, что совпадение значений α_M и α_p , как это видно из ис. 4, наступает в области $150-160^\circ$, что согласуется с данными Бороуза (5), который показал, что в тензиметре с падающей струей равносесное испарение для системы $3\Gamma\Phi-3\Gamma C$ наступает при температуре 160° , когда величина h/λ достигает значений, близких к 140, а тношение наблюдаемой на опыте скорости испарения к теоретической вечине, определяемой уравнением Кнудсена — Ленгмюра, становится авным отношению площади испарения к сумме площадей испарения и онденсации. Этот факт является подтверждением наших опытов, однако келательны дальнейшие исследования по накоплению данных для других истем.

Необходимо также указать, что в области низких температур (90— 100°) оотношение $\frac{\alpha_M}{\alpha_P}$ для системы ЭГФ — ЭГС, как это видно из рис. 4, со-

тавляет величину 1,20, что несколько превышает значение $\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$, которое, как уже указывалось ранее, для этой системы равно 1,045. Поэтому необходимо усовершенствовать методику измерений коэффициентов разденения при равновесном испарении смесей в условиях высокого вакуума, особенно при низких температурах, когда скорости испарения незначительны. Тем не менее, полученные в настоящей работе данные для двух систем являются подтверждением правильности соотношения (8) при низких

температурах и факта приближения отношения $\frac{\alpha_M}{\alpha_P}$ к единице с повышением температуры.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 30 V 1957

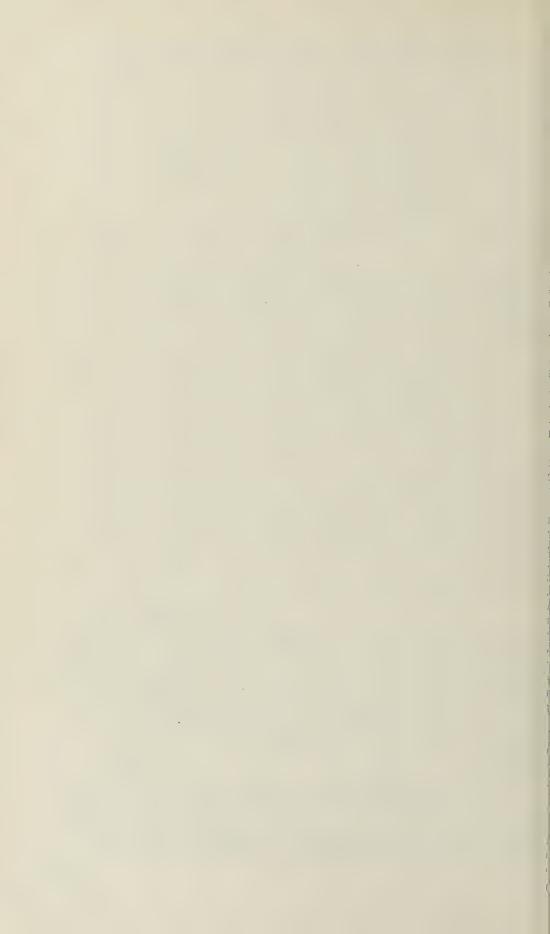
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. С. D. Hickman, D. J. Trevoy, Ind. and Eng. Chem., 44, 8, 1882 (1952).

K. C. D. Hickman, D. J. Trevoy, Ind. and Eng. Chem., 44, 8, 1903 (1952).

T. W. Williams, Ind. and Eng. Chem., 39, 6, 779 (1947). ⁴ В. А. Малюсов,

Н. Умник, Н. А. Малафеев, Н. М. Жаворонков, ДАН, 109, № 4, 28 (1956). ⁵ G. Borrows, Trans. Inst. Chem. Eng. (London), 32, 23 (1954).



ГЕОЛОГИЯ

А. П. ЛЕБЕДЕВ

О ПОСЛЕНИЖНЕЮРСКИХ ТРАППОВЫХ ИНТРУЗИЯХ НИЗОВЬЕВ ПОДКАМЕННОЙ ТУНГУСКИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 8 І 1957)

Вопрос о верхнем возрастном пределе трапповых интрузий Сибирской патформы является, как известно, дискуссионным. Правда, больнинство исследователей, указывая на триасовый возраст подавляющего ольшинства трапповых интрузий платформы, допускают для некоторой их исти возможность юрского возраста, не решая однако этот вопрос достаточо определенным образом, из-за отсутствия точных геологических данных. Чекоторые исследователи вообще выражают сомнение в существовании орских или более молодых траппов на платформе.

Фактические данные о прорывании трапповыми дайками фаунистически карактеризованных юрских отложений имеются пока лишь для одного айона платформы — для верховьев Н. Тунгуски (р. В. Кривая) (1). В двух ругих случаях, в этом же районе, по рр. Горевой и Гирендау, юрский озраст прорываемых траппами песчанистых отложений устанавливается ишь косвенно по сходству литологии этих песчаников с песчаниками за-

едомой юры (1).

Приводимый ниже материал, полученный при полевых наблюдениях втора в 1956 г., позволяет с достаточной определенностью решить вопрос существовании посленижнеюрских траппов для западной краевой части

унгусской синеклизы.

Юрские угленосные отложения, развитые в приустьевой части р. Подканенной Тунгуски, выполняют здесь мульдообразное углубление в составе олее древних платформенных отложений нижнего и среднего палеозоя верхний кембрий, ордовик и силур). Наиболее крупный выход юры имеется десь на левом берегу П. Тунгуски, в 8—9 км от ее устья, где юрские отложения, слагающие высокий берег, представлены рыхлыми или слабо плотненными глинистыми сланцами, песчаниками и аргиллитами с пролоями бурых углей, мощностью до 20—30 см. Другой выход юрских пород, тем же литологическим характером наблюдается непосредственно в пристьевой части П. Тунгуски, в нижней части того же левого берега, на ротяжении около 1 км. Наконец, те же юрские угленосные отложения разиты и на правом берегу П. Тунгуски в районе деревни Подкаменной, на левом ее берегу вскрыты бурением в 2 км выше устья. В последнем случае юра прослежена от поверхности на глубину до 90 м ниже уровня реки данные А. П. Шевцова).

В юрских песчаниках и аргиллитах обнажения в устье П. Тунгуски А. Лаврищевым была определена следующая микрофлора, дающая возожность отнесения этих пород к юре: Pallenites cycadoformis Lar., P. gingoformis Lar., P. subrotundus Lar., P. involutus Lar.; остатки пыльцы типа

odocarpaceae, Gingkoceae, Bennetitales.

Выходы траппов среди отложений юры наблюдались нами в следующих

естах.

Под центральной частью д. Подкаменной, в береге, на протяжении 90 м аблюдается сплошной выход мелкозернистого оливинового диабаза с резой параллелепипедальной отдельностью. Контакты с вмещающими отложениями юры закрыты наносами. Судя по общей форме выходов и характеру

665

расположения трещин в траппах, можно предполагать связь этого выхого диабазовой дайкой скалы Барачка, расположенной на противоположни левом берегу П. Тунгуски. Если это так, то здесь имеется, следсвательно мощная дайка, в восточной своей части прорывающая отложения верхне

кембрия, а в западной — отложения юры.

В обнажении левого берега вблизи устья р. П. Тунгуски в 1—1½ км ее впадения в Енисей, выступает свита угленосных аргиллитов, алевролит и песчаников, темно-бурых и черных, с пологим, почти горизонтальным заланием. В восточной части обнажения среди этих пород наблюдаются тудайкообразные тела траппов с общим северо-восточным простирание местами же изгибающиеся. Мощность западной дайки составляет око 0,4 м, восточной 0,8 м, последняя разветвляется на две, мощностью соотвественно 0,2 и 0,8 м. Дайки сложены мелкозернистыми оливиновыми долуритами, несколько уплотненными в зоне эндоконтакта. В тонкой апсфивосточной дайки порода имеет миндалекаменный характер. Миндалинк диаметром 0,2—0,5 см, состоят из хлорита и халиедсна. В экзсконтак западной дайки заметно уплотнение вмещающих алевролитов.

В 2 км выше устья по левому берегу П. Тунгуски бурением подсечемощная толща угленосных отложений средней (?) юры, представленная алеролитами, аргиллитами и песчаниками. На глубине около 70 м вскры пластовое тело траппов мощностью не менее 16 м, сложенное среднезерн стым оливиновым диабазом с пойкилоофитовой структурой (аналогичны породе у д. Подкаменной), а в эндоконтактной зоне — долеритом. Аргилиты, залегающие над кровлей этого силла на 1,5—2 м, превращены в пянистые роговики; несколько выше вскрыт пласт уплотненной белсй фарф ровидной породы, вероятно представляющей метаморфизованный под де

ствием траппов алевролит.

Возможно, что вышеописанные мелкие тела являются в действительност апофизами более крупного, залегающего на глубине траппового силл время внедрения которого должно быть отнесено к средней (?) юре.

Вышеприведенные данные позволяют, таким образом, с определенность предполагать внедрение трапповой магмы в период после образования среднюрских угленосных отложений, в области западной краевой части Тугусской синеклизы (Приенисейский краевой прогиб по Т. Н. Спижарскому По-видимому, здесь имело место проявление одной из наиболее позднифаз внедрения трапповой магмы на Сибирской платформе, которые, как в районе Горевой, локализовались в зонах краевых расколов платформе.

Недостаточно выясненным остается пока вопрос о взаимоотношения вышеописанных трапповых даек с другими трапповыми интрузиями низовы Подкаменной Тунгуски, широко здесь развитыми. Как показало проведе ное нами в 1956 г. детальное петрографическое изучение псследних, срених могут быть выделены отдельные типы интрузий, несколько различащиеся по своим петрографическим особенностям, по степени дифференц

рованности и другим признакам

Это дает основание предполагать, что среди этих интрузий мы также име представителей различных нижнемезозойских фаз траппового магматизм точное геологическое расчленение которых затрудняется отсутствием в ра оне отложений моложе пермотриаса. Возможно, что выделение более мол дых интрузий участся осуществить путем применения методики определен абсолютного возраста и выявления петрохимических особенностей трапов отдельных типов.

Поступило 29 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Гоньшакова, ДАН, 95, № 4, 857 (1954). ² А. П. Лебедев, ЛИГН АН СССР, **161** (1955). ³ М. Л. Лурье, С. В. Обручев, Матер. ВСЕГЕ **7** (1955). ⁴ В. С. Соболев, Тр. Арктич. инст., 1936.

ГЕОЛОГИЯ

А. И. ШАЛИМОВ

К ВОПРОСУ СТРУКТУРНО-ТЕКТОНИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ АНТАРКТИДЫ

(Представлено академиком Д. И. ІЦербаковым 4 IV 1957)

Вопросами структурно-тектонического районирования Антарктиды запимался ряд исследователей (5,9,10,4,3 и др.). В советской литературе этой леме посвящены лишь краткие статьи В. В. Белоусова (1) и Д. Г. Панова (2).

Обширные материалы по геологическому строенью и геоморфологии различных регионов Антарктиды, собранные к настоящему времени, дают возможность уточнить и дополнить структурно-тектоническое районирование рожного континента. Расшифрованные особенности геологического строения морфоструктуры поверхности позволяют выделить в пределах антарктического континента по крайней мере четыре крупных структурных элемента (рис. 1): 1) платформу Восточной Антарктиды, 2) активизированные воны платформы Восточной Антарктиды, 3) складчатый пояс Западной

Антарктиды, 4) грабен Уэдделла—Росса.

Платформа Восточной Антарктиды является крупнейшим структурным элементом южного материка. Фундамент ее, изученный обнаженных участках побережья, сложен древним кристаллическим комплексом — кристаллическими сланцами и гнейсами, обильно инъецированными различными гранитоидами. Среди метаморфических пород этого комплекса распространены биотитовые, биотито-амфиболовые, биогитогранатовые кристаллические сланцы и гнейсы, амфиболиты, гиперстеновые кристаллические сланцы и гнейсы, гранитогнейсы, силлиманитовые и кордиеритовые гнейсы и т. п. Гранитоиды представлены биотитовыми и роговообманковыми гранитами, плагиогранитами, аляскитовыми гранитами, пегматитовыми и аплитовыми жилами. Состав, высокая степень метаморфизма и интенсивная гранитизация и мигматизация кристаллического комплекса основания платформы Восточной Антарктиды сближают его с архейским комплексом Индии, Мадагаскара и Австралии.

Коренные выходы пород осадочного чехла платформы, помимо ее активизированных зон, пока обнаружены только в одной точке побережья, где эти породы представлены слабо метамогфизованными песчаниками, заключающими крупный долеритовый силл. Обнажение это, известное под названием утесов Хорн Блэф, впервые было изучено участниками экспедиции Д. Моусона в 1912 г. Песчаники были условно отнесены к серии Бэкон (поздний палеозой ранний мезозой), впервые выделенной на Земле Виктории. Обломки аналогичных песчаников фиксировались довольно часто в моренах во многих пунктах побережья Восточной Антарктиды. Наиболее молодыми образованиями платформы являются лейцитовые базальты, обра-

вующие вулканический конус горы Гаусса.

Активизированные зоны антарктической латформы образуют один из крупнейших в мире горстов (горст Вемли Виктории и гор Королевы Мод) и цепь глыбовых гор Земли Королевы Мод. Не исключено, что эти структуры соединяются в неисследованной внутренней сбласти Антарктиды, составляя единую цепь глыбовых гор прочивающуюся на расстоянии свыше 4000 км. Горстовый характер структуры установлен по почти горизонтальному или слабо наклонному залегатию песчаников серии Бэкон, венчающих своими карнизами вершины гор.

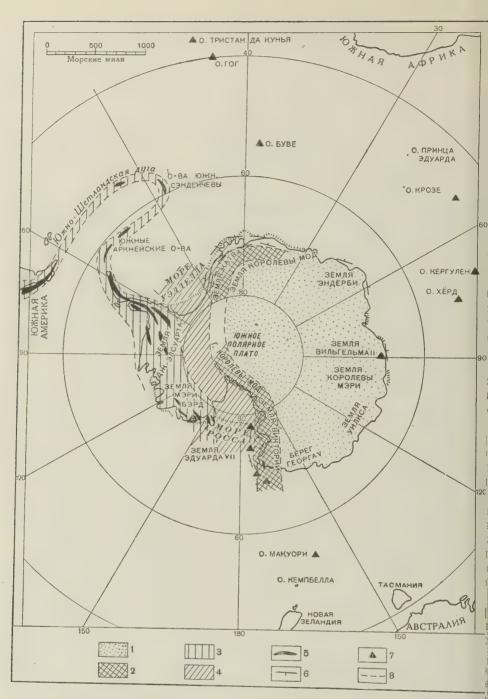


Рис. 1. Схема главнейших структурных элементов Антарктики (составлено по материала \mathcal{J} . Гулда, A. Уэда, P. Фэйербриджа и др.): I — платформа Восточной Антарктиды; 2 — активизированные зоны платформы Восточной Антарктиды; 3 — складчатый пояс Западной Антарктики; 4 — грабен Уэделла—Росса; 5 — направление главнейших складчаты структур; 6 — крупнейшие разломы; 7 — молодые вулканы; 8 — границы структурных зо

На Земле Виктории серия Бэкон, представленная мелкозернистыми аркозовыми и кварцевыми песчаникам и, содержащими гравелиты, гли нистые сланцы, пласты угля и мощные до леритовые силлы, залегает с отчетливым структурным несогласием на кристаллическом основании. Мощности серии колеблется от 600 до 1700 м. Возраст ее охватывает отрезок времени от верхнего девона до триаса включительно. Долеритовые силлы, зале-

ающие среди песчаников серии Бэкон, имеют мощность от нескольких весятков метров до полукилометра. Они сложены энстатито-кварцевыми оливинсодержащим кварцевыми долеритами и сходны с долеритами

асмании и Южной Африки, имеющими юрский и меловой возраст.

С востока Антарктический горст ограничен глубокой депрессией моря Росса. С проходящими здесь крупными меридиональными разломами связан современный вулканизм, интенсивно проявившийся на острове Росса, а мысе Эдер и сформировавший вдоль восточных берегов Земли Виктории депь вулканических островов. Образцы керна, поднятые со дна моря Росса 1946—1947 гг., свидетельствуют о том, что там залегают ледниковые морчкие осадки, накапливавшиеся в течение большей части плейстоцена. аким образом, сбросы и связанная с ними зона опускания возникли не позже начала плейстоцена. На западе горст Земли Виктории отделен от интарктической платформы меридиональной депрессией, по-видимому выяющейся грабеном.

Переходя к обсуждению возможных причин активизации всей этой эбширной зоны, необходимо предварительно остановиться на следующих

четырех обстоятельствах.

1. В северо-восточной части Земли Виктории в окрестностях залива обертсона залегает толща сланцев и граувакк. Простирание ее меридиональное, переходящее в северо-восточное. Интенсивная складчатость и нетаморфизм толщи указывают на геосинклинальное происхождение. Возраст толщи условно определяется исследователями (4,9), как верхнетротерозойский, или нижнепалеозойский.

2. В центральной части Земли Виктории, вблизи залива Терра Нова, зазвиты слюдяные кристаллические сланцы с графитом. Д. Моусон (4) читает эти сланцы более молодыми по сравнению с основной массой мета-

морфических пород древнего фундамента Земли Виктории.

3. Д. Стюарт (7,8) после изучения тысяч шлифов антарктических горных пород пришел к выводу, что граниты района Терра Нова по составу несколько отличаются от гранитов остальных частей Земли Виктории, близких гранитам антарктической платформы. Д. Стюарт предположительно

считает граниты Терра Нова нижнепалеозойскими.

4. На юге Земли Виктории в морене Бэрдморского ледника была найдена известняковая брекчия, содержащая остатки кембрийских археоциат (°). Присутствие известняков с археоциатами среди обломков, поднятых со дна моря Уэдделла (вблизи побережья Земли Котса), свидетельствует широком распространении кембрия. Степень метаморфизма кембрийских пород более высокая, чем песчаников серии Бэкон, и можно предположить,

нто осадки кембрия испытали складчатость.

При всей неполноте и отрывочности данных о строении Антарктического сорста, перечисленные обстоятельства указывают на то, что среди кристаллического «фундамента» Земли Виктории (а вероятно с гор Земли Королевы Мод) как будто бы сохранились реликты более молодых складчатых структур. Поэтому можно предположить, что залегающая в пределах антарктического горста горизонтально или с легким наклоном к юго-западу серия Бэкон покоится не на приподнятом фундаменте древней платформы, а на эродированных еще в доверхнедевонское время корнях складчатого сооружения. Последнее означало бы, что активизацию в третичное время испытала не древняя платформа, а ее более молодое, предположительно каледонское, складчатое обрамление.

Складчатый пояс Западной Антарктиды иссле-

дован лишь на Земле Греэма и на северо-западе Земли Мэри Бэрд.

В пределах Земли Греэма и ее подводного продолжения — Шетландской островной дуги — могут быть выделены две структурные зоны: 1) западная вона интенсивной альпийской складчатости, 2) восточная зона складчатосбросовых нарушений. Эти зоны продолжаются через структуры Огненной Вемли и сливаются со структурами Анд.

Западная зона включает складчатые сооружения Шетландской дуги западную часть Земли Греэма вместе с архипелагом Пальмера, и, возможно западные цепи на Земле Джемса Элсуорта, включая горы Сентинел. В строе нии этой зоны принимают участие осадки мезозоя и палеозоя, смятые сложные складки и прорванные интрузиями гранодиоритов и габбрандийского типа. Среди осадочных формаций преобладают флишево-грау вакковые толщи со спилитами, представляющие собой мезозойские и частично палеозойские геосинклинальные образования. Древнейшими осад ками этой зоны являются глинистые сланцы с граптолитами верхнего ор довика, установленные на Южных Оркнейских островах. Характерногой этой зоны является наличие молодых вулканов с базальтовыми, ан дезитовыми и дацитовыми лавами.

Восточная зона складчато-сбросовых нарушений фиксируется на Огнен ной Земле, а затем появляется только на Земле Греэма, где включает восточ ную часть полуострова вместе с Землей Херста. В пределах восточной зони преобладают слабоскладчатые отложения позднего мезозоя и третичног

времени, нарушенные крупными сбросами.

Со стороны моря Росса предполагаемым продолжением (4) намеченны структурных зон являются горы Эдселя Форда и горы Земли Эдуарда VII Горы Эдселя Форда сложены смятыми в сложные складки метаморфизован ными флишевыми и граувакковыми сериями неустановленного возраста прорванными гранитами. Горы Земли Эдуарда VII сложены биотито-рого вообманковыми гранитами и метаморфическими породами (гнейсы, кристал лические сланцы), обильно мигматизированными гранитным материалом

Депрессия Уэдделла — Росса — обширная область, включающая в себя помимо глубоко врезанных в антарктический континен морей Уэдделла и Росса также и соединяющую их низменность, совершени не изучена. Большинство исследователей Антарктики сходится на том, чт эта область представляет собой грабен. Однако обрывы антарктическог горста не имеют аналогий по другую сторону депрессии, где ледяное плат постепенно поднимается к возвышенным областям Западной Антарктиды Если учесть возраст структур в фундаменте Земли Виктории и наличи складок неизвестного возраста на Земле Мэри Бэрд, то естествени предположить, что депрессия Росса — Уэдделла возникла как проги области складчатых сооружений (каледонских, может быть герцинских) окружавших кольцом древнюю платформу, осложненный крупным разломом отделившим область оседания от соседней области резкого поднятия.

Автор выдвигает предположение, что развитие геологической структури антарктического континента заключалось в последовательном опоясыва нии древней платформы Восточной Антарктиды складчатыми сооружениями все более молодого возраста. Непогруженными фрагментами эти поясов и являются складчатые сооружения Западной Антарктиды. Внешний пояс, наиболее удаленный от докембрийского ядра платформы и представленный структурами Земли Греэма, является альпийским. Наметит же границы каледонского и герцинского поясов, которые частично могл перекрываться и в каких-то своих частях могли быть переработаны альпийской складчатостью, пока не представляется возможным.

Научно-исследовательский институт геологии Арктики

Поступило 1 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Белоусов, Природа, № 5—6 (1942). ² Д. Г Панов, ДАН, 78, № (1951). ³ Е. Неггшапп, Peterm. Geograph. Mitteil., 92, № 1 (1948). ⁴ R. Faibridge, The Antarctic Today, Wellington, 1952. ⁵ O. Nordenskjöld, Antartis, 1913. ⁶ Е. Roots, Norsk. Geol. Tiddskr., 32, № 1 (1952). ⁷ D. Stewart, Ar Miner., 24 (1939). ⁸ D. Stewart, Proc. Am. Phil. Soc., 89, № 1 (1945). ⁹ G. Tallor, Antarctica, Leipzig, 1940. ¹⁰ A. Wade, Proc. Roy. Soc., 52, 1 (1941).

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

Я. Б. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, В. А. ФИЛОНОВ, В. Н. СОЙФЕР и М. П. ОБУХОВА

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТРИТИЯ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИНАМИКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 V 1957)

В 1956 г. Институтом нефти Академии наук СССР были проведены опытые работы по применению радиоактивных изотопов для контроля за движением подземных вод.

Для индикации подземных водных потоков был выбран радиоактивный зотоп водорода — тритий, который в виде тритиевой воды высокой удельой активности вводился в подземный поток. Использованный индикатор лизок по своим физическим и химическим свойствам к воде. Практически ода «метилась» водой, это исключало сорбционные процессы, которые ывают неизбежны при применении других индикаторов, и позволило рактически определить истинные скорости движения воды.

Методика работы состояла в инъекции небольших объемов тритированой воды (100—200 мл) удельной активности (10—20 мСи мл) в нагнетаельную скважину и определении трития на выходе в эксплуатационных

кважинах.

Отбираемые пробы воды предварительно очищались от механических римесей обычным фильтрованием и подвергались двукратной перегонке перманганатом калия. Очищенная таким образом проба воды перегонялась при комнатной температуре в свежеобезвоженную окись кальция. Образуюцийся при этом гидрат окиси кальция, перемешанный с цинковой пылью подвергался нагреванию до 500°, при этом цинк связывал кислород (1):

$$H_2O+CaO=Ca~(OH)_2$$

 $Ca~(OH)_2+Zn=CaO+_1ZnO+H_2_1'$

К выделенному водороду добавлялся этилен, обеспечивающий хорошую учетную характеристику, и полученная смесь поступала в счетчик внутреннего заполнения Гейгера — Мюллера. Рабочее давление газовой смеси составляло 100—200 мм рт. ст. Счетчик, объемом 0,5 л, изготовленный из рафинированной меди и тефлона и окруженный кольцом счетчиков, включенных в антисовпадение, экранировался железом толщиной 120 мм. Такая система в значительной мере устраняла космический фон и снижала фон счетника до 25 имп мин. Эффективность счета составляла 100%. Достигнутая чувствительность метода 10-11 Сп на 1 мл воды.

В связи с возможностью больших разбавлений трития в природных водах метод предусматривает электролитическое обогащение воды до трех порядков.

Индикация вод тритием была успешно опробована на нефтяном промысле № 2 Октябрьского нефтяного месторождения объединения «Грознефть», эксплуатируемом методом площадного заводнения. Для постановки первого эксперимента была выбрана система, состоящая из четырех

скважин (рис. 1): одной нагнетательной (№ 135/11), расположенной в центу и трех эксплуатационных — наблюдательных (№№ 73/11, 89/11 и 60/. (рис. 1). Нагнетание воды производилось в продуктивный XV пласт пло носцементированного песчаника чокракского горизонта. Песчаники эрактеризуются неравномерной мощностью по площади (от 6 до 10 м) средней пористостью до 20%. Расстояния от нагнетательной скважи

№ 135/11 до наблюдательных (73/11, 89/11 и 60/1 составляют, соответственно, 115,80 и 150 м. По ориє тировочным промысловым расчетам, меченая вода долг на была прийти к указанным наблюдательным скваж нам через 60, 45 и 180 дней.

Закачка трития в нагнетательную скважину произе дилась тремя порциями с интервалами в 2 часа. Общактивность закачанной в пласт тритиевой воды соста ляла 3Си. Анализ на тритий отобранных проб вод показал, что меченая вода пришла ко всем набли дательным скважинам, причем в более короткий сро

Рис. 1. Схема расположения скважин

чем это предусматривалось расчетами: к скважи № 73/11 — через 3 суток, 89/11 — через 7 суток и к скважине № 60/13 через 12 суток, со скоростью 40, 12 и 13 м/сутки.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следун

щие выводы.

- 1. Применение трития как водного индикатора является эффектом пожалуй, единственным средством исследования движения пластовь вод.
 - 2. С помощью тритиевой воды можно решать следующие задачи:
 - а) определение связи между скважинами и пластами (зоны перетока

б) определение поля истинных скоростей,

в) определение некоторых физических свойств коллектора,

г) фильтрация вод в инженерной гидрогеологии.

3. Применение трития особенно ценно благодаря относительной без опасности работы с ним из-за мягкого β -излучения и постоянного разбавления в природных условиях.

4. Введение тритиевой воды в скважину можно производить совместно с другими исследованиями, так как мягкое β-излучение трития н

действует на приборы радиоактивного кароттажа.

Применение тритиевой воды не требует остановки эксплуатационных скважин.

Институт нефти Академии наук СССР Поступило 7 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. V. Grosse, Science, 113, 1 (1951).

ПЕТРОГРАФИЯ

А. У. ЛИТВИНЕНКО

О РУДООБРАЗУЮЩИХ КАРБОНАТАХ ИЗ КИММЕРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КЕРЧЕНСКОГО И ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИАЗОВСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 V 1957)

Карбонаты (преимущественно сидериты) встречаются в рудных пластах многих месторождений осадочных железных руд оолитового сложения. Довольно широкое распространение имеют карбонаты и в киммерийских рудных пластах Приазовского железорудного бассейна, в состав которого входят рудоносные площади Керченского и Таманского полуостровов, Прикубанской низменности, восточной части Степного Крыма, Северного Приазовья и территория, занятая в настоящее время северо-западной частью Азовского моря.

До последнего времени киммерийские рудообразующие карбонаты оставались слабо изученными. В литературе имеются лишь некоторые данные по изучению карбонатов отдельных рудных залежей Керченского полуострова ($^{1-5}$), западной оконечности Таманского полуострова (1,6) и Север-

ного Приазовья (³).

В процессе проводимого нами изучения киммерийских отложений накоплен новый материал, который позволяет полнее охарактеризовать рудооб-

разующие карбонаты.

В киммерийских слоях Северного Приазовья и Степной части Крыма карбонаты представлены небольшими конкреционными стяжениями микрозернистого строения, составляющими 1—3 конкреционных горизонта, а также рассеяны в виде микроскопических сферолитов в цементе руд и

железистых песчаников.

На Керченском полуострове они встречаются значительно чаще. Здесь карбонаты приурочены к рудным пластам, сложенным «табачными» рудами, в которых образуют иногда до 3—5 конкреционных горизонтов. Размер конкреций колеблется от нескольких сантиметров до 30×50 см и более. Встречаются конкреционные линзы, измеряемые десятками и сотнями метров. Форма конкреций неправильно-округлая, эллипсоидальная, лепешковидная, желваковидная, изредка веретенообразная и обусловлена текстурноструктурными особенностями осадков, в которых формировались карбонатные конкреции. Эти особенности определяли пути удаления углекислоты из осадка и обусловливали характер центров роста конкреций. В разнооолитовых рудах, в особенности в участках скопления раковин, конкреции имеют неправильно-округлую, желваковидную форму, в оолитовых рудах с преобладанием пелитоморфного цемента обычно встречаются эллипсоидальные конкреции, на контакте различных текстурных разновидностей руд и на контакте руды с глиной — лепешковидные конкреции и конкреционные линзы. Конкреции, центрами роста которых являлись отдельные раковины пелеципод, часто имеют эллипсоидальную форму;

конкреции, центрами роста которых были обломки древесины, имеют иногда желваковидную или веретенообразную форму и т. д. В рудных слоях кон; креции либо удалены друг от друга на некоторое расстояние, либо срастают ся между собой и образуют конкреционные горизонты, переходящие местами в сплошные прослойки, прослеживающиеся на сотни метров. Кроме проф слойков и конкреций, карбонаты наблюдаются в виде описанных нами ранес (4) фитоморфоз и зооморфоз, прожилков, микроскопических сферолитов рассеянных в глинисто-лептохлоритовом цементе (отчасти в лептохлорито вых оолитах) руд и образующих местами значительные скопления, а также в виде микросептарий, псевдоморфоз по лептохлоритовым оолитам и натечных пленок. На контакте с понтическими ракушечными известняками рудообразующие карбонаты метасоматически замещают эти известняки.

Значительно распространены карбонаты на Таманском полуострове, в особенности у мыса Железный Рог, где в рудном пласте они образуют до 6-8 прослойков и конкреционных горизонтов общей мощностью до 1-1,2 м и прослеживаются на несколько сот метров. В рудах здесь встрен чаются и все другие формы проявления карбонатов, отмеченные выше для Керченского месторождения. Далее к востоку карбонаты (сидериты) в виде нескольких (1-2, реже 3-4 и более) прослойков (и конкреционных горизонтов) мощностью до 0,2-0,3 м встречаются среди киммерийских глин; на глубинах до 100—450 м и прослеживаются вплоть до станицы Крымской. На этом последнем участке карбонаты образуют в более глубоководных глинистых отложениях конкреционные линзы, а в более мелководных — железистых песчаниках и в оолитовых рудах небольшие конкреции, либо при-

сутствуют в цементе.

Цвет карбонатов зеленовато-серый; в образцах, подвергшихся окислению, желтовато-серый или буроватый. Твердость карбонатов в образцах колеблется от 2,5 до 4,5, удельный вес — от 3,2 до 3,8. Карбонаты повсеместно замещают лептохлоритовые оолиты, глинисто-лептохлоритовый цемент, раковины и обломки раковин пелеципод, зерна кварца, полевых шпатов, иногда зерна глауконита, изредка внешние концентры гидрогетитовых оолитов и, в свою очередь, замещаются сульфидами железа и фосфатами. Сульфиды (пирит, пирротин, мельниковит) наблюдаются в карбонате в виде зерен размером от сотых до десятых долей миллиметра, реже в виде тонких прожилков. Иногда замещают внешние концентры лептохлоритовых оолитов, заключенных в карбонате, или покрывают в виде пленок зерна карбоната с мозаичной структурой. Вивианит, паравивианит и анапаит развиваются главным образом по трещинам в карбонате, выполняют раковины пелеципод, а также наблюдаются в карбонатном веществе конкреций в виде микроскопических сферолитов и сферических конкреций размером до 1 см. Нередко вивианит и паравивианит образуют значительные скопления на верхней поверхности карбонатных конкреций

Анапантовые сферолитовые образования в карбонате более характерны для рудных пластов Таманского полуострова, паравивианитовые — для рудных пластов Керченского полуострова. Для выяснения состава карбонатов 60 образцов их были нами подвергнуты специальным исследованиям (определение удельного веса и твердости, протолочка и разделение в тяжелых жидкостях, микроскопический, химический, фазовый, рентгенометрический анализы, получение кривых нагревания образцов и отдельных их фракций, а также искусственных смесей — силерита с кальцитом и олигонита с кальцитом, изучение растворимости карбонатов в соляной кислоте

различной концентрации).

Установлено, что содержание карбонатного вещества в конкрециях из рудных пластов Керченского полуострова составляет 90-95% (редко 70%). Таманского полуострова 73—90%, Степного Крыма 47—70%, Северного Приазовья 70-86%. Характерно резко выраженное непостоянство состава карбонатов, что иллюстрируется табл. 1, в которой приведены результаты пересчета некоторых анализов на содержание углекислых солей. Марганец, маг-674

ий и частично кальций находятся в карбонате в виде изоморфной примеси. асть кальция присутствует иногда в виде свободной СаСО3, фиксируемой а рентгенограммах, а также на кривых нагревания по наличию, кроме основой эндотермической реакции с максимумом при 490—570°, — второго, слабо

ыраженного эндотермичесого перегиба с максимуом при 850-880°. Как поазали наши исследования скусственных смесей, а такке сидеритизированных изестняков, такое снижение иссоциации кальцита в приутствии значительного колиества сидерита или олигониа является обычным. Больцинство конкреций представчено одной основной криталлической фазой, отвечающей сидериту, олигониту манганосидериту) или кальциевому олигониту переменюго состава. По мере возратания в карбонате содержаия изоморфной примеси маранца и кальция снижаются показатели преломления (N_e колеблется от 1,625—1,635 до 1,612 (обр. № 6533) — 1,618 (обр. № 758) и изменяется его структура в сторону увеличения межплоскостных расстояний (рис. 1).

По составу отличаются между собой не только карбонаты различных конкрецион-

обр. № 7098) и Степной части Крыма (обр. № 922а)

ных горизонтов, но и нередко карбонатное вещество одного и того же горизонта, взятое в точках, удаленных между собой на 100—300 м. В некоторых конкрециях существенно изменяется состав слагающего их карбоната в направлении от периферии к центру. Наблюдаемая пестрота состава карбонатных конкреций является следствием пестроты физико-химических условий их образования при диагенезисе осадков $(^{10},^{11})$.

Как нами уже отмечалось (3), карбонаты рудных пластов бассейна образовались в ходе диагенетического минералообразования после лептохлорита, но несколько ранее появления сульфидов и фосфатов (вивианита,

паравивианита, анапаита).

Кроме охарактеризованных карбонатов в рудах Керченского и Таманского полуостровов встречаются изредка незначительные выделения анкерита и кальциевого родохрозита, покрывающих в виде тонких корок внутренние поверхности раковин пелеципод, а также поверхности макропор и каверн выщелачивания в олигоните и сидерите. Содержание MnO в изученном нами кальциевом родохрозите из Эльтиген-Ортельской мульды 38-40,16%, CaO 11,05—15,5%. Спектральным анализом обр. № 691 обнаружены Al, Mg, Ba, P, Sr, Ph, Ni, Si, Fe, Ti, Zn, Mo. По структуре минерал весьма близок эталонному родохрозиту (рис. 1, обр. № 691). Наличие родохрозита в рудах Керченско—Таманского района впервые отмечено Н. Е. Ефремовым (6), затем кальциевую его разновидность в некоторых рудных залежах Керченского полуострова встретил Л. О. Станкевич (⁵).

Судя по формам выделения и условиям нахождения в рудном пласте

Таблица 1

	Содержание, %					+CaCO _s
№ oбразца	FeCO ₃	MnCO₃	MgCO ₃	CaCO ₃	FeCO ₈ MnCO ₈	FeCO ₃ MnCO ₃ +MgCO ₃ .
5132 5133 5115 4027 106 7098 184 758 6533 Фит. 922а 1005 1020 2043 1013	79,30 75,60 78,6 79,5 77,8 80,1 79,1 59,4 43,9 81,89 86,0 68,1 69,1 83,8 91,5	3,00 1,20 1,40 4,60 4,30 5,5 0,20 22,70 42,9 6,15 4,2 11,2 29,4 5,7 1,4	3,80 5,30 4,90 1,30 3,60 2,70 — 2,61 3,1 3,9 2,0 2,2	13,90 17,90 15,1 14,6 14,3 14,4 18,0 17,9 13,2 9,35 6,70 16,8 1,5 4,9	26,4 63,0 56,1 17,1 18,0 14,6 395,5 2,6 1,02 13,3 20,3 6,0 2,4 14,7 65,3	3,8 3,1 3,6 3,9 3,5 4,0 3,8 1,4 0,8 4,5 6,1 2,2 5,1

Примечание. Первые четыре образца из Таманского месторождения, последние четыре из Мелитопольского района, остальные из Керченского месторождения (Камыш-Бурунская мульда — обр. №№ 106, 758, 6533, Фит, Кыз-Аульская мульда— обр. № 184, Эльтиген-Ортельская мульда —

и анкерит, и кальциевый родохрозит должны быть отнесены к эпигенетич ским образованиям. Оба эти минерала представляют минералогически интерес. Изучение условий залегания и состава широко распространенны в рудных слоях сидерита и олигонита имеет важное практическое значени Присутствуя иногда в значительном количестве, они оказывают влияни

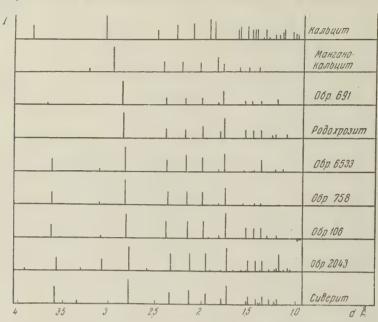


Рис. 1. Межплоскостные расстояния и интенсивность диффракционных линий на дебаеграммах сидерита, кальцита (7), манганокальцита (8), родохрозита (9) и образцов карбонатов из киммерийских рудных пластов

на технологические свойства «табачных» руд. Олигонит повышает также содержание в «табачных» рудах марганца, а при его выветривании в зоне окисления рудного пласта образуются крупноконкреционные руды гидро гетито-псиломеланового, иногда вернадитового состава и происходит обога щение марганцем некоторых участков рудных залежей. При выветривании сидерита образуется крупноконкреционная гидрогетитовая руда, легко под дающаяся обогащению методом промывки.

Научно-исследовательский геологический институт Днепропетровского государственного университета

Поступило 16 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. П. Попов, Тр. Геол. музея Акад. наук, **4**, в. 7 (1910). ² М. И. Кантор. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия, 1937. ⁸ А. К. Литви ненко, Минер. сборн. Львовск. геол. общ., № 7 (1953). ⁴ А. У. Литвиненко, Вопросы минер. осадочных образований, кн. 3 и **4**, Львов, 1956. ⁵ Л. О. Станкевич ДАН, **105**, № 6 (1955). ⁶ Н. Е. Ефремов, Изв. Ростовск. научн-иссл. инст. прикл хим., кн. 3 (1937). ⁷ Ф. В. Чухров, Коллоиды в земной коре, Изд. АН СССР, 1955. ⁸ В. И. Грязнов, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 9 (1955). ⁹ Г. Кгіеger, Ат. Міпегаl, **15**, № 1 (1930). ¹⁰ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол. № 5 (1953). ¹¹ Н. М. Страхов, Вопросы минер. осадочных образований, кн. 3 и 4 Львов, 1956.

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Ф. А. ЖУРАВЛЕВА

O CEMEЙCTBE PSEUDORTHOCERATIDAE FLOWER ET CASTER, 1935

(Представлено академиком Й. И. Шмальгаузеном 5 І 1957)

Семейство Pseudorthoceratidae, выделенное в 1935 г. Флауэром и Кастером (4), первоначально объединяло пять позднепалеозойских родов с прямыми раковинами, имеющими циртохоанитовый сифон, пустой или выстланный изнутри как бы сплошной продольно-слоистой оболочкой. Несмотря на своеобразие внутрисифонных отложений, авторы отнесли семейство к группе Annulosiphonata подотряда Cyrtochoanites. Позднее при изучении прямых девонских наутилоидей Флауэр выявил еще ряд родов, относящихся к этому семейству. В большой момерофии (3), посвященной Pseudorthoceratidae, он очень подробно остемавливается на вопросах морфологии раковины, а также на вопросах состематимя и филогении семейства.

Наиболее яркой отличительной особенностью семейства Pseudorthoceratidae Флауэр считал характер вчутрисифонных отложений, представляющих собою кольца на сифонных дудках, которые в отличие от таковых актиноцератид не утолщаются здесь, а распространяются в соседние соединительные кольца, и при достаточно сильном развитии, сливаясь, образуют как бы сплошную внутрисифонную оболочку. Он включал в рассматриваемое семейство 18 девонских и более молодых родов с циртохоанитовыми сифонами и выделял в нем три самостоятельных подсемейства. Предком всех Pseudorthoceratidae Флауэр считал среднесилурийский род Virgoceras с характерными внутрисифонными отложениями, но почти ортохоанитовым сифоном. Ограничивая семейство Pseudorthoceratidae циртохоанитовыми девонскими и более молодыми родами, этот исследователь допускал, что с возрастанием наших знаний о семействе граница эта может переместиться.

Действительно, исследования последних лет дополнили родовой состав семейства Pseudorthoceratidae и изменили представление о его происхож-

дении.

В состав этого семейства В. Н. Шиманским включены описанные им из пермских отложений Южного Урала $(^1,^2)$ новые роды Uralorthoceras Shi-

mansky, 1951 и Simorthoceras Shimansky, 1954.

Очень интересны новые данные о псевдортоцератидах, сообщенные Тейхертом и Гленистером (5). Новый род Муsterioceras из среднего ордовика о-ва Тасмания со слабо вздутыми сифонными сегментами и с внутрисифонными отложениями в виде почти непрерывной оболочки на стенке сифона считается ими примитивным членом семейства Pseudorthoceratidae. Из среднего силура того же района этими авторами описаны уже типичные представители Pseudorthoceratidae. Новый род Stromatoceras со значительно вздутыми сегментами сифона имеет внутрисифонные отложения, состоящие из прерывистого наружного слоя и непрерывного внутреннего. Звенья наружного слоя начинаются каждое на сифонной дудке и растут вперед и значительно слабее назад. У нового рода Gordonoceras и нового вида Ерһірріотthoceras decorum внутрисифонные кольца, начинаясь на сифонной дудке, растут только вперед по соединительному кольцу.

Приведенные данные ясно говорят о том, что псевдортоцератиды появились не в начале девонского периода, как представлял Флауэр, а значительно

раньше. Тейхерт и Гленистер полагают, что семейство Pseudorthoceratida является потомком не Orthoceratidae, а какой-то более древней ветви, воз

можно Baltoceratidae.

Изученный мною материал с р. Подкаменной Тунгуски еще раз показы вает, что псевдортоцератиды появились задолго до начала девонского перис да. Новый род Metastromatoceras из лландоверского яруса силура является несомненным представителем семейства Pseudorthoceratidae. Среди известных родов этого семейства Metastromatoceras довольно резко выделяется широкими сегментами сифона (отношение ширины их к высоте = 1,43). Казыдим, уже в первой половине силурийского периода псевдортоцератиди были довольно разнообразны и развивали ясно выраженный четковидны сифон

Кроме того, скорее всего к семейству Pseudorthoceratidae следует отно сить новый род Metephippiorthoceras из среднего ордовика р. П. Тунгуски Эта форма по очертаниям, размеру и положению сифона более всего напо минает Ephippiorthoceras decorum Teichert et Glenister из среднего силур о-ва Тасмания. Отсутствие внутрисифонных образований у сибирской формы может быть следствием или сохранности, или того, что мы имеем дел с частью раковины, близкой к жилой камере, где эти отложения еще не раз

вились.

В связи с исследованиями последних лет состав семейства Pseudorthoceratidae надо представлять по-иному. Автору кажется более правильным считать среднесилурийский род Virgoceras с типичными псевдортоце ратидными внутрисифонными отложениями, хотя и со слабо выпуклым сифонными сегментами, членом семейства Pseudorthoceratidae, а не Orthoceratidae. Едва ли следует род Spyroceras с недостаточно ясным внутреннии строением раковины включать в рассматриваемое семейство.

Семейство PSEUDORTHOCERATIDAE HOWER et CASTER, 1935

Д и а г н о з. Раковины прямые, длинноконические, редко согнутые или короткоконические, круглые, реже продольно- или поперечноовальные и ещ реже субтреугольные в сечении. Сифон сравнительно узкий, центральный почти центральный или, что редко, почти краевой. Сифонные дудки отно сительно короткие с отогнутым наружу краем. Соединительные кольцо от цилиндрических до сильно выпуклых. Внутрисифонные отложения развиты на внутренних поверхностях соединительных колец. Развиты внутри

камерные отложения, эписептальные и муральные.

C о с т а в: Mysterioceras Teichert et Glenister, 1953; Metephippiorthoceras gen. nov.; Ephippiorthoceras Foerste, 1924; Gordonoceras Teichert et Glenister, 1953; Stromatoceras Teichert et Glenister, 1953; Metastromatoceras gen. nov.; Virgoceras Flower, 1939; Anastomoceras Flower, 1939; Diagoceras Flower, 1936; Dolorthoceras Miller, 1931; Sceptrites Flower, 1939; Cyrtospyroceras Flower, 1938; Cryptorthoceras Flower, 1939; Fusicoceras Flower, 1939; Adnatoceras Flower, 1939; Euloxoceras Miller, Dunbar et Condra 1933; Pseudorthoceras Girty, 1911; Cayutoceras Flower, 1939; Bradfordoceras Flower et Caster, 1935; Bergoceras Flower, 1939; Paraloxoceras Flower, 1939; Pseudactinoceras Schindewolf, 1941; Uralorthoceras Shimansky, 1951; Simon thoceras Shimansky, 1954; Geisonoceroides Flower, 1939; Petryoceras Flower, 1939; Palmeroceras Flower, 1936; Tripteroceroides Miller et Furnish 1940. Средний ордовик — пермь.

Род Metastromatoceras gen. nov.

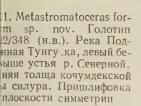
Тип рода — Metastromatoceras formosum sp. nov. Лландоверски

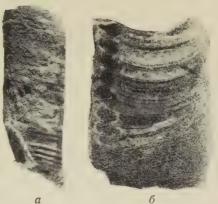
ярус р. Подкаменной Тунгуски.

Диагноз. Раковина прямая, длинноконическая, круглая в поперечном сечении, по-видимому, гладкая. Воздушные камеры невысокие. Перегородки умеренно вогнуты и наклонны к брюшной стороне. Перегородочна линия прямая и наклонная. Сифон почти центральный, занимающий 0,2 ширины раковины. Сифонные дудки сравнительно длинные с резко отогну

К статье Ф. А. Журавлевой, стр. 677









а В Рис. 2. Metephippiorthoceras helenae sp. nov. Голотип № 702/340 (2×). Река Подкаменная Тунгуска, против устья р. Северной. Криволуцкий горизонт среднего ордовика; а — внешний вид (справа край пришлифованной поверхности); б — пришлифовка в плоскости симметрии; в — вид с перегородки

К статье Ю. В. Ракитина и др., стр. 696

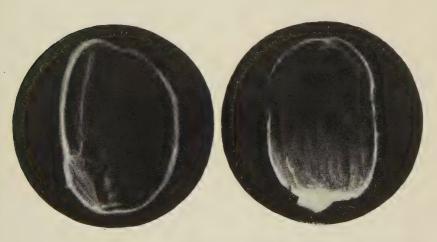


Рис. 1. Радиоавтографы срезов клубней картофеля, обработанных парами метилового эфира α - нафтилуксусной кислоты



ым наружу краем. Соединительные кольца сильно выпуклые. Сегменты ифона в сечении поперечно-овальные. Зона контакта перегородки с вышели нижележащими соединительными кольцами отсутствует. Внутрисионные отложения, возникая на сифонных дудках, растут в переднее соединтельное кольцо. Внутрикамерные отложения эписептальные и муральные.

Видовой состав и распространение. В настоящее

ремя известен только типичный вид.

Общие замечания. Hoвый род Metastromatoceras наиболее лизок к роду Stromatoceras Teichert et Glenister, но ясно отличается от попеднего более широкосегментным сифоном, характером внутрисифонных гложений и прямой раковиной.

Metastromatoceras formosum sp. !nov.

Голотип — ПИН № 702/348; р. Подкаменная Тунгуска, лландовер-

кий ярус силура (рис. 1).

Раковина прямая, медленно расширяющаяся к устью, круглая в поперечом сечении. Отношение срединного диаметра к боковому 1,0. Поверхность, о-видимому, гладкая. Высота воздушных камер составляет 0,16 срединного иаметра. Перегородки умеренно вогнуты (на 1,2—1,5 высоты воздушной амеры) и наклонны к брюшной стороне раковины. Сифон занимает 0,24— ,26 ширины раковины и смещен от ее продольной оси на 0,07 срединного иаметра. Сифонные дудки сравнительно длинные с резко отогнутым наружу раем. Соединительные кольца сильно выпуклые, не имеющие зоны конакта с нижележащей перегородкой. В продольном разрезе сегменты сифона оперечно-овальные. Отношение ширины их к высоте равно 1.43. Сифонное тверстие занимает 0,5 ширины сифона. Внутрисифонные отложения возниают на сифонных дудках с брюшной стороны раковины и, не утолщаясь десь, растут в переднее соединительное кольцо. В то время как на брюшной тороне образования соседних сегментов уже соприкасаются друг с другом и образуют как бы сплошную выстилку, оставляя лишь слабо заметные цели против нижних концов сифонных дудок, на спинной стороне эти отлокения лишь появляются

В н у т р и к а м е р н ы е о т л о ж е н и я эписептальные и муральные

азвиты довольно слабо.

Местонахождение и возраст. Два экземпляра происхо-(ят из лландоверских отложений р. Подкаменной Тунгуски выше устья р. Северной.

Род Metephippiorthoceras gen. nov.

Тип рода — Metephippiorthcceras helenae sp. nov. Средний ордовик

о. Подкаменной Тунгуски.

Диагноз. Раковина прямая длинноконическая, круглая в поперечном сечении. Поверхность несет на себе низкие пологие кольца, на каждом из которых расположено по три тонких ясных ребрышка. В промежутках между кольцами такие ребрышки слабо выражены. Всздушные камсры невысокие. Перегородки умеренно вогнуты. Перегородочная линия образует на спинной и брюшной сторонах ясные, хотя и невысокие седла. Последнее из них несколько выше первого. Сифон узкий, почти красесй. Сифонные дудки короткие, с отогнутым наружу краем. Соединительные кольца выпуклые. На брюшной стороне имеется широкая зона контакта перегородки вышележащим соединительным кольцом. Сегменты сифона в разрезе поперечноовальные и наклонные.

Видовой состав и распространение. В настоящее

время известен лишь типичный вид.

Общие замечания. Новый род Metephippiorthoceras ясно отличается от других родов Pseudorthoceratidae почти краевым сифоном и своеобразной поперечной скульптурой.

Metephippiorthoceras helenae sp. nov.

Голотип — ПИН № 702/340; р. Подкаменная Тунгуска, кривол

кий горизонт среднего ордовика (рис. 2).

Раковина прямая, медленно расширяющаяся к устью, круглая в по речном сечении. Отношение срединного диаметра к боковому 1,0. Пове ность несет на себе низкие пологие кольца, на каждом из которых распо жено по три тонких ясных ребрышка. Такие ребрышки в промежутках меж кольцами выражены неясно. Ширина колец равна 0,25 диаметра. Выс воздушной камеры составляет 0,143 диаметра раковины. Перегородки гнуты на 1,5 высоты воздущной камеры. Перегородочная линия образ на спинной и брющной сторонах низкие, но ясные седла, из которых посл нее выше первого. Сифон узкий, занимающий 0,17 ширины раковин смещен от продольной оси ее на 0,36 диаметра. Он находится на расстоян 0,8-1,0 мм от стенки раковины. Сифонные дудки короткие. На спинь стороне края их отогнуты наружу более резко, чем на брюшной. Соеди тельные кольца умеренно выпуклые. Сегменты сифона в разрезе попереч овальные, наклонные к продольной оси раковины. Отношение ширины к высоте равно 1,25. Сифонное отверстие занимает 0,66 щирины сифо Внутрикамерные отложения неизвестны.

Местонахождение и возраст. Единственный экземпл происходит из криволуцкого горизонта среднего ордовика р. Подкаменя

Тунгуски.

Палеонтологический институт Академии наук СССР Поступило 18 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Шиманский, Автореферат диссертации, М., 1951. ² В. Н. Цманский, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, **44** (1954). ³ R. Н. Flower, Palaeon graphica Americana, **2**, № 10 (1939). ⁴ R. H. Flower, K. E. Caster, B. Am. Palaeontol., **22**, № 75 (1935). ⁵ C. Teichert, B. F. Glenister, Bull. Palaeontol., **34**, № 144 (1953).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Е. И. ЗУБЦОВ, Е. И. ЗУБЦОВА и А. Д. МИК ЛУХО-МАКЛАЙ

НОВЫЕ НАХОДКИ МОРСКИХ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ТЯНЬ-ШАНЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 V 1957)

Северными пределами распространения морских пермских отложений Средней Азии принято считать северные окраины Ферганской и Таримской впадин. В Фергане наиболее северные выходы фаунистически охараксризованных отложений нижней перми находятся в горах Бозбу-Тау и на го-восточном склоне Чаткальского хребта. Существует предположение, что осточнее этих мест береговая линия пермского моря проходила несколько севернее, однако такое предположение не было подтверждено фактическими занными. Ввиду этого представляет большой интерес находка морских нижнепермских отложений к северо-востоку от Ферганы — в районе Нарынской впадины, сделанная Е. И. и Е. И. Зубцовыми летом 1956 г. Большая коллекция фораминифер из образований этого возраста была изучена А. Д. Миклухо-Маклаем.

Нижнепермские породы встречены на двух разобщенных участках — в восточной части хребта Байбиче-Тау (в долине р. Улана) и на южном склоне

хребта Нарын-Тау.

В долине р. Улана выходы нижней перми занимают полосу широтного простирания 3 км в длину и до 800 м в ширину. Залегание толщи моноклинальное с падением на северо-восток 10—45° при углах падения 35—50°. С севера они несогласно покрываются красноцветными третичными отложениями, с юга — граничат по разлому с мощной толщей известняков нижнего карбона. Амплитуда разлома и истинный характер соотношения отложений перми и карбона здесь неясны. Соотношение с третичной толщей карактеризуется следующими данными: вблизи контакта падение нижнепермских пород СВ 10° \(25 \)—30°, третичных ССЗ \(\) [15—20°. В зоне контакта пермские конгломераты выветрены и окрашены в красные тона на глубину до 20—30 м.

Разрез нижнепермской толщи представляется в следующем виде (снизу

2. Конгломераты кверху постепенно переходят в желтые и серые, реже красноватые, песчаники и алевролиты с прослоями кирпично-красной глины. В алевролитах встречается обугленный растительный шлам. Мощность 77 м. В средней части пачки заключен пласт желтовато-серых известняков ощностью 2,5 м с обильными остатками форгминифер: Tuberitina sp., насса Palaeonubecularia sp., реже встречаются: Globivalvulina sp., Textuaria sp., Climacammina sp., Plectogyra sp., Schubertella sp.

681

3. Пачка известняков, аналогичных вышеописанным, то неплотных, гинистых, то более крепких и чистых, выступающих гривками, с обильне фораминиферами и более редкими брахиоподами, ругозами, члениками кри идей, гастроподами, пелециподами и другими ископаемыми органически остатками. Мощность 35 м. В верхней части пачки встречен прослой гип Среди фораминифер отсюда определены: Tuberitina sp., масса Palaeonube laria sp., Glomospira sp., Textularia sp., Climacammina sp., Plectogyra Pseudoendothyra sp., Staffella aff. pseudosphaeroidea Dutk., Staffella nov., часто—Schubertella sp. nov. (?), Paraschwagerina fusulinoides (Schelly Schwagerina moelleri Dutk., Pseudoschwagerina beedei Dunb. et Sk. Pseudofusullina sp., масса парашвагерин, принадлежащих в основном Резсhwagerina margelanica М.-Масlay. Среди других органических остат Б. К. Лихарев определил Goniasma sp., Dentalium sp., характерных швагериновых слоев Ферганы.

4. Выше следует полузадернованный склон, почти согласный с паденпластов, со спорадически выступающими гривками крепких желтоваи светло-палевых известняков с сравнительно редкими остатками фора

6. Конгломераты, аналогичные описанным в нижней части разреза, более крупногалечные, с валунами, размером до 15—20 см. Галька андетовых порфиритов здесь встречается несколько реже, в известняковой гал встречены остатки нижнекаменноугольных ругоз. Мощность 7

Общая мощность отложений нижней перми здесь 470 м.

Второй участок развития нижнепермских пород находится в 60 к востоку от вышеописанного, на южном склоне хр. Нарын-Тау. Здесь размощный комплекс терригенных отложений верхнего палеозоя, из кото

ранее были известны хориститы и остатки растений.

На основании определений флоры и фауны эти образования были от сены М. Д. Залесским (¹) и О. И. Сергуньковой (³) к верхнему карбо В верхней части указанного комплекса на р. Боронды восточной и были встречены среди серых слюдистых песчаников и алевролитов мош пачки известняков с комплексом фораминифер, аналогичным вышеописат му уланскому. Отсюда определены: Tuberitina ex gr. bulbacea Harl. et Paratuberitina aff. collosa Reitl., Neotuberitina sp., масса — Palaeonub laria sp., Globivalvulina sp., Tetrataxis aff. corona Cush. et Wat., Tetaxis sp., Plectogyra sp., Schubertella sp., Fusiella sp., Quasifusu cayeuxi (Deprat), Quasifusulina. sp., Paraschwagerina ferganica M.-Mamsc (масса).

Выводы. По количеству и систематическому составу форамини выходы перми в хр. Байбиче-Тау значительно богаче, нежели аналогич по возрасту образования в хр. Нарын-Тау. Такое различие, видимо, зано с фациальными особенностями сравниваемых районов. В более ном западном разрезе в хр. Байбиче-Тау довольно отчетливо можно рачить две фаунистические зоны: а) нижняя — с массой парашвагери б) верхняя — с обильными парафузулинами (?) (группы Р. ех рseudojapo Dutk.). Пермские отложения с фораминиферами на Южном ск

Нарын-Тау, судя по обильным парашвагеринам, в основном соответствуют

жней фаунистической зоне в Байбиче-Тау.

Приведенные выше данные о систематическом составе фузулинид в раззае в хр. Байбиче-Тау позволяют утверждать, что обе фаунистические зоны ответствуют в основном среднему карачатырскому горизонту Ферганы стратиграфической схеме А. Д. Миклухо-Маклая (2)). В общем можно метить, что в изученных разрезах нет каких-либо оригинальных видов, вторые отсутствовали бы в раннепермских отложениях Ферганской дерессии.

Интересно отметить присутствие довольно значительного количества форм, кодных с таковыми из верхней части серии Тайюань Северного Китая и ррии Чуань-шань Южного Китая.

Весьма интересно присутствие трех видов, описанных в свое время. Шельвином из Карнийских Альп, представленных довольно большим ко-

ичеством экземпляров.

В целом комплекс фузулинид рассматриваемых отложений ближе всего западнокитайскому и отчасти лишь к комплексу Карнийских Альп. Среди зученных форм — довольно мало таких, которые можно было бы устаночть в швагериновых слоях Русской платформы и Приуралья.

Учитывая наличие одних и тех же видов в Карнийских Альпах, Фергане Китае можно полагать, что условия для широтной миграции фауны были

аиболее благоприятными.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт, Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило 8 V 1957

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Д. Залесский, Вестн. Геол. ком., **3**, № **5** (1928). ² А. Д. Миклуо-Маклай, ДАН, **108**, № 6 (1956). ³ О. И. Сергунькова, Тр. Инст. геол. ИН УЗССР, в. **5**, I (1950).

А. И. КУПЦОВ

АСИММЕТРИЯ КРИВЫХ ИЗМЕНЧИВОСТИ У ДИКИХ РАСТЕНИИ В КУЛЬТУРЕ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 18 VI 1957)

Быстрое генетическое изменение ряда растений, вводимых в культу под влиянием их возделывания в течение относительно непродолжительн

времени заставляет заинтересоваться причинами этого явления.

Вне сомнения, факторами, направляющими данный эволюционный п цесс, являются естественный и искусственный отбор (3). Но, по-видимому многих диких растений, переходящих в культуру, их успешной и быст эволюции в новых условиях способствует и характер изменчивости дигисходных популяций на фоне возделанной плантации.

Классические работы по биометрике, оперируя с примерами культурь возделываемых растений и диких, обитающих в природе видов, указыва что изменчивость их отдельных количественных признаков выражается п вильной симметричной кривой нормального распределения или несколуклоняющимися от нее слабо асимметричными кривыми (5,6). Некоториримеры приводятся в табл. 1 и на рис. 1.

Элементы кривых изменчивости различных количественных признаков у некоторых вы культурных растений

			Элементы кривой		
Вид растения	Место и год опыта	Варьирующий признак	v	S	
Лен-кудряш	Ташкент, 1930	Длина главного по- бега	11,9±0,92	0,4 <u>+</u>	
Лен-кудряш	Ташкент, 1930	Число коробочек на одно растение	$10,8\pm0,86$	$+0,4\pm$	
Мак масличный	Березоточа, Полт. обл., 1947	Вес семян с единицы	$23,7\pm1,46$	_0,8±	
Рожь Вятка	Битца, Моск. обл., 1953		27,3±1,82	+0,7±	
Астры Уникум	Битца, Моск. обл., 1953	Вес одной корзинки	34,3±2,29	+0,6±	
Свекла египетская Свекла сахарная — Кальник	Минск, 1931 Киев, 1930	Диаметр корнеплода Содержание сахара в отдельных корнях	$15,6\pm1,04$ $6,5\pm0,38$	+0,2± +0,6±	
Мак (коллекция)	Березоточа, Полт. обл.	Содержание жира в семенах отдельных образцов	5,8±0,17	-0,4 <u>+</u>	

В опытах культуры диких растительных видов часто приходится наб дать формы кривых изменчивости, резко отличающиеся от кривых и мального распределения. Давно установленным фактом является устине изменчивости диких популяци, выращиваемых в условиях культур плантации, что имеет огромное значение для усиления процесса естестного отбора внутри этих популяций и быстрого перерождения исход 684

иких экотипов в процессе их репродуцирования в культуре в новые эколы, все более и более приспособленные к условиям возделывания и запро-

м человека. На фоне этой силенной изменчивости иких популяций в кульре бросается также в глад, что многие кривые изенчивости имеют в этом тучае сильно асимметричую форму. Это касается аких экономически ценых признаков растений, ак показатели крупности гдельных органов, содеркание в них необходимых еловеку химических соеинений, быстрота развиия.

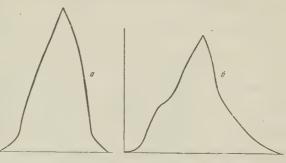


Рис. 1. Тип симметричных кривых изменчивости у культурных растений: а— длина главного побега у льна-долгунца (Ташкент), б— диаметр корнеплода у египетской свеклы (Минск)

Асимметрия этих криых, как правило, бывает положительной, т. е. уклонения от моды более асты в сторону ее превышения (табл. 2, рис. 2).

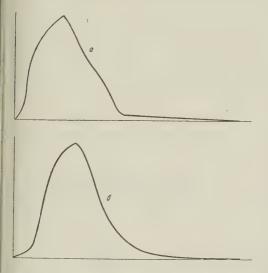


Рис. 2. Тип асимметричных кривых изменчивости у диких растений в культуре: а — вес семян с одного растения у индейского дурмана (Симферополь), б — вес корня у скополии гималайской (Битца)

Порой такие уклонения в сторону превышения моды приобретают характер появления отдельных выщепенцев, резко отличающихся по размерам от других растений популяции. Особенно резко это бывает заметно, если уклоняющиеся экземпляры отличаются от большинства популяции более продолжительным периодом вегетации (табл. 3).

Так же обычно в культуре и появление экземпляров с более ускоренным прохождением онтогенеза, чем у большинства популяции. Сеянцы дикого таусагыза в культуре при зацветании основной массы популяций на 8—10 год жизни дали значительное число экземпляров, цветущих на 3 году жизни, а отдельные растения цвели даже на 2 году. Тангутский ревень,

у которого основная масса популяции цветет на 3 год, содержит единичные растения, цветущие на 2 год. Кок-сагыз, белена, кавказская ромашка, дикие морковь и цикорий имеют массовое цветение на 2 году жизни, но всегда содержат единичные экземпляры, цветущие в год посева.

Использование указанных особенностей вариации диких видов в культуре и отбор их крайних, резко уклоняющихся от моды вариантов позволяют селекционеру очень быстро создавать новые культурные формы, резко отличающиеся от исходных диких. Это можно иллюстрировать работами И. В. Мичурина, быстро создавшего из дикой степной вишни крупноплодный сорт Гриот грушевидный, из дикого монгольского абрикоса резкоболее крупноплодные сорта Монгол и Сацер, и из дикой дальневосточной актинидии крупноплодные сорта Клара Цеткин и Ананасная (4). Такого жерода примеры дает и история селекции советских каучуконосов. Первый

Элементы кривых изменчивости различных количественных признаков у некоторых ви, диких растений при их возделывании на культурной плантации

			Элементі	ы кривой
Вид растения	Место и год опыта	Варьирующий признак	υ	s
				0
Кок-сагыз	Михнево, Моск. обл., 1948	Диаметр верхней час-	43,8±1,56	+0,4±0
Тау-сагыз	Каунчи, около Та- шкента, 1937	Вес сухого корня	$59,2\pm2,96$	+1,3±0
Гваюла	Кара-Кала, 1937	Вес сухой массы кус-	$59,9\pm2,84$	+0,5±0
Кавказская ромаш- ка	Битца, Моск. обл., 1947		$50,1\pm2,00$	+1,3±0
Скополия гималай-	Битца, Моск. обл., 1952		$36,6 \pm 1,43$	+1,2±0
Тау-сагыз		Процент цветущих растений в семьях	$60, 6 \pm 4, 04$	+1,0±0
Дурман индейский		Вес семян с одного растения	$75,9\pm 5,42$	+1,6±0
Тау-сагыз	Каунчи, около Та- шкента, 1937	Процент сеянцев, со- хранившихся к мо- менту уборки в семь- ях	72,2 <u>+</u> 5,16	+1,0±0
Далматская ромаш- ка	Березоточа, Полт. обл., 1944	Процент пиретрина I в корзинках	$32,5\pm1,62$	$+0,5\pm0,$
Тау-сагыз	Каунчи, около Та- шкента, 1936	Процент каучука в корне по семьям	$15,7\pm1,12$	+1,1±0,
Наперстянка пур- пурная	Березоточа, Полт. обл., 1949	Вес листьев с едини- цы площади по семьям	40,2 <u>+</u> 2,23	+0,5 <u>+</u> 0,

Таблица & Резко выделяющиеся экземпляры без периода летнего покоя в популяциях тау-сагы и гваюлы

		n i balonbi		
Вид растения	Место и год опыта	Признаки	Среднее значение для объчных экземпляров популяции с летним покоем при высыхании листьев	pos, coxpanabiliax
Тау-сагыз	Скадовск,	Диаметр верхней час-	2,0	6,3
		ти корня, см Число листьев на од- ном растении	8	100
Гваюла	Кара-Кала, Туркмения,	Вес абс. сухой массы куста, г	67,6	123,9
	1936	Сбор семян с одного куста, г	3,1	8,1

сорт гваюлы, выпущенный в 1934 г. на основе однократного массового с бора формы argentata N. Kult., почти в четыре раза превосходил по урожа ности каучука с 1 га исходные дикие популяции (¹). Первый однократню отбор тау-сагыза дал увеличения диаметра корня в $1^1/_2$ раза, причем соде жание в популяции скороспелых, цветущих на 3 году жизни экземпляр возросло в пять раз (²). Примеры столь больших сдвигов в результате одн кратного отбора едва ли можно найти в селекции старых культурных р стений.

Моды кривых изменчивости количественных признаков у культивиру мых диких популяций будут в результате искусственного, а порой и естес венного отбора передвигаться в направлении более крупных и более скор спелых вариантов при каждой новой репродукции в культуре. При эта асимметрия кривых будет ослабевать. Резко асимметричные кривые измет 686

вости исходных диких популяций в культуре сменяются менее асимметричми кривыми изменчивости их репродукций, постепенно приближаясь

симметричным критм нормального раснеделения, характертм для изменчивости льтурных растений абл. 4 и рис. 3).

Одновременно с им определяются две заные моды: для эзделываемого дирго материала и я материала, изменного под влиянии культуры.

При достаточной заности между этии модами и соответ-

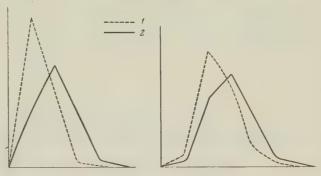


Рис. 3. Кривые изменчивости в культуре оригинальных диких популяций (1) и их потомства из семян, собранных в культуре (2); a — диаметр корня у дикой моркови (Калуга), b — диаметр корня у тау-сагыза (Джун)

твующими вариационными рядами можно уже говорить о возникновении овой культурной формы, биометрически вполне отличимой по определен-

равнение элементов кривых изменчивости в культуре у исходных диких популяций и их потомства из семян, собранных в культуре

				Элементы кривой		
нид растения	Место и год опыта	Варьирующий признак	Характер популяции	v	S	
ау-сагыз Сок-сагыз Дикая мор- ковь (из Майкопа)	Джун, около Ташкента, 1938 Устимовка, Полт. обл., 1935 Калуга, 1951	Диаметр корня Диаметр корня Диаметр корня	Дикие І репродукция в культуре Дикие І репродукция в культуре Дикие І репрод. в культуре (семена с плантаций 2-го года жизни)	39,2±2,80 35,5±2,54 56,8±4,00 10,0±0,71 57,9±4,14 51,9±3,75	$\begin{array}{c} +0.5\pm0.24 \\ +0.3\pm0.24 \\ +0.3\pm0.24 \\ +0.1\pm0.24 \\ \\ +1.2\pm0.24 \\ +0.0\pm0.24 \end{array}$	
[°] ваюла [°] Ваюла	Кара-Кала, Туркмения, 1937 Маргушеван, Нагорный Карабах	Масса куста (стебли и корень)	Индивидуальные потомства растений диких популяций в культуре Индивидуальные потомства растений популяций из семян, репродуцированных в культуре	59,9±2,84 36,5±1,71	+0,5±0,16 -0,3±0,16	

ным признакам от исходной дикой. Таков, очевидно, один из путей возникновения новых культурных растений и создания разрывов между ними и их дикими предками.

Всесоюзный сельскохозяйственный институт заочного образования

Поступило 14 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Купцов, Сов. субтропики, № 7 (1937). ² А. И. Купцов, Докл. ВАСХНИЛ, № 11—12 (1942). ³ А. И. Купцов, Журн. общ. биол., № 2 (1943). И. В. Мичурин, Помологические описания, Соч. 2, 1940. ⁵ R. A. Fisher, tatistical Methods for Research Workers, London, 1946. ⁶ W. Johannsen, Elemente er exakten Erblichkeitlehre, Kopenhagen, 1930.

ГИДРОБИОЛОГА

3. А. ВИНОГРАДОВА

БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАНКТОНА ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 16 V 1957)

В 1955 г. нами было начато изучение биохимического состава планкто Черного моря — главным образом его северо-западной части, так как имен в этой мелководной части моря планктон испытывает наиболее резкие зонные колебания (3,4). Исследовался планктон сборов 1954, 1955 и 1956

Для сравнения изучался также биохимический состав планктона у креских (Восточный Крым) и кавказских (между Сочи и Батуми) берегов Ч ного моря, для которых характерны довольно устойчивые скопления (пят кормового планктона. Кроме того, учитывая, что северо-западная часть Ч ного моря по своему биологическому режиму имеет много общих черт с Азским морем, мы проанализировали летний планктон Азовского моря, собраный в 1955 и 1956 гг.

Следует отметить, что о биохимическом составе планктона Черного мо

в литературе до последнего времени не было никаких данных.

Для анализов брался тотальный планктон, который собирался сети Джеди (газ № 38). При этом мы имели в виду наличие широкого спектра питния у планктоноядных рыб.

Так как отдельные планктонные организмы обладают очень коротк продолжительностью жизни, давая по нескольку генераций в течение одногода, то в планктоне непрерывно происходит исчезновение одних форм (им генераций) и появление других.

Кроме того необходимо учитывать также существующие сложные и по мало изученные трофические взаимоотношения между отдельными группа

планктонных форм.

Физиологически наиболее полноценным кормом для рыб, очевидно, я ляется не какой-либо отдельно взятый вид планктона, а целый комплевидов. Поэтому наибольший интерес представляет изучение тотально планктона.

Вместе с тем для выяснения причин сезонных колебаний добычи рыпредставляет интерес дифференцированное изучение биохимического става отдельных видов планктона с учетом изменяющихся сезонных мевидовых взаимоотношений в планктоне.

Результаты изучения содержания органических веществ (жира, бел и углеводов суммарно) в планктоне за указанные годы представлены

рис. 1.

Как видно из рис. 1, планктон в 1954 г. характеризуется постоянным высоким содержанием органического вещества, что может быть объясне развитием в этом году главным образом холодолюбивых форм Copepo (Calanus helgolandicus и Pseudocalanus elongatus) и Sagitta, отличающих высоким содержанием органических веществ.

Планктон, собранный в зимнее время 1954 г., как у крымских, так и кавказских берегов, характеризуется большим сходством по содержани воды, органических веществ и золы. Этот планктон обладал высокими корм

выми качествами: количество органических веществ в пробах колебалось

п 80 до ∼ 93% на сухой вес.

Гидрологическая характеристика северо-западной части Черного моря, полученная В. С. Большаковым на основании обработки материалов Одеской биологической станции, показывает, что в течение весенне-летнего премени 1954 г. происходило мощное вторжение поверхностных вод с от-

осительно высокой соленостью $115 - 16^{\circ}/_{00}$) от мыса Тархантут в районы Одесской банки. плоть до прибрежья Шаганов. Соленость в этих районах была а $3-4^{\circ}/_{00}$ выше, чем в следуощем 1955 г., и на такую же величину выше средней многотетней солености, что и спогобствовало развитию типично черноморских форм зоопланктона и, наоборот, создало неблатоприятные условия для развигия солоноватоводных и теплопобивых форм планктона, даюцих зимою в обычные годы в этой насти моря массовую вспышку пазвития.

Планктон, развивавшийся в Нерном море в зимне-весенний период 1955 г., обладал высоким содержанием органических ве-

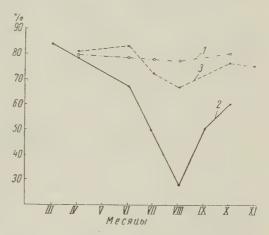


Рис. 1. Изменения содержания органических веществ в планктоне северо-западной части Черного моря за различные годы (в процентах на сухой вес): 1-1954 г., 2-1955 г., 3-1956 г.

деств, но, начиная с июня, оно начинает непрерывно и резко снижаться и в августе достигло минимума.

В июле и августе 1955 г. в северо-западной части Черного моря исклю-

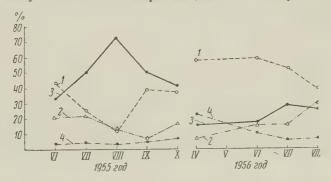


Рис. 2. Сезонные колебания биохимического Гоостава планктона северо-западной части Черного моря в 1955 и 1956 гг. (в процентах на сухой вес): 1 — белковые вещества, 2 — углеводы, 3 — зола, 4 — жир

чительное развитие получила диатомовая водоросль Rhizosolenia calcaravis, которая составляла основную массу планктона; этим, по-видимому, и объясняется резкое падение количества органических веществ и увеличение минеральных веществ в пробах планктона, собранных в июле и августе. Укажем попутно, что А. П. Виноградов (2) у Rhizosolenia calcaravis из Каспийского моря обнаружил очень высский процент зелы (40—60% на сухой вес).

Если слой температурного скачка в северо-западней части Черного моря в 1954 г. (по материалам Одесской биологической станции) лежал на глу-

бинах 10—15 м, то в 1955 г. этот слой приходился на глубину всего 5—10 голедовательно, для развития теплолюбивых и летних форм планктов в условиях весенне-летнего периода 1955 г. оказалась пригодной очень н большая толща воды, в два-три раза меньшая, чем в 1954 и 1956 гг., ч наряду с другими причинами, по-видимому, сыграло отрицательную рог в развитии зоопланктона в 1955 г.

В 1956 г. весенний и июньский планктон содержит высокий проце органических веществ, количество которых падает в июле и достигает м нимума в августе. Затем, уже к осени, снова наблюдается увеличение к

личества органических веществ в планктоне.

Изменения отдельных групп органических веществ в течение весенн

летнего и осеннего периодов 1955 и 1956 гг. представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в планктоне 1955 г. содержание белковых веществ июле и августе было чрезвычайно низким, что свидетельствует о развити растительных форм. Содержание жира не превышало 2—3% на сухой ве

в то время как содержание золы достигало 70%.

В 1956 г. содержание белковых веществ в планктоне даже в августе д стигало 40% на сухой вес, т. е. в четыре раза более, чем в августе 1955 Содержание жира в планктоне в летние месяцы 1956 г. было почти в тр раза больше, нежели в 1955 г. Максимальное же количество золы, обнар женное в планктоне 1956 г. (27% в июле), все же примерно в $2^{1}/_{2}$ раза меньш чем в августе 1955 г.

Результаты анализа летнего планктона Азовского моря приводятся

табл. 1.

Таблица 1 Биохимический состав планктона Азовского моря (в процентах)

	}	Вода	Сухое вещество			
Дата лова	Район лова		жир	белок	углеводы	зола
1 VI 1955 4 VII 1956	Центральная часть Бердянская коса	83,12 87,56	3,68 7,70	48,62 67,34	19,22 16,33	28,48 8,63

Из табл. 1 видно, что кормовые качества планктона (количество жир и белковых веществ) Азовского моря в 1956 г., как и планктона Черногования и правительной прав

моря, были заметно выше, чем в 1955 г.

Таким образом, по содержанию органических веществ в планктоне 1955 был исключительно неблагоприятным, кормовая база для планктоноядны рыб в 1955 г. была очень бедной; исключением явились февраль и маркогда содержание органических веществ в планктоне как в восточной част моря (кавказское побережье), так и у крымских берегов было довольно высоким.

Одесская биологическая станция Института гидробиологии Академии наук УССР Поступило 1 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. А. Виноградова, Тез. Всесоюзн. совещ. по изучению физиологии рыб, 195 ² А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, **5** (1939). ³ А. П. Кусморская, Тр. ВНИРО, 28 (1954). ⁴ А. П. Кусморская, Тр. Всесоюзн. гидробио. общ., **6** (1955).

ГИДРОБИОЛОГИЯ

А. К. ГЕЙНРИХ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ CALANUS TENUICORNIS DANA И CALANUS LIGHTI BOWMAN В СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 27 XI 1956)

Интенсивные океанологические исследования северной части Тихого кеана ставят вопрос о выделении организмов — индикаторов вод различно-

о происхождения. Вместе с тем и распространение многих тихоокеанских представителей планктона, особенно битателей тропической области, нужцается в дальнейшем изучении.

Т. Е. Боумен (3) выделил Calanus ighti из Calanus tenuicornis Dana и показал распределение этих видов у тихоокеанских берегов Америки. В нашем материале, собранном сэкспедиционного судна «Витязь» и с промыслового судна «Нерпа» в сентябре — октябре 1955 г., также были обнаружены оба вида.

Задача настоящего исследования—

проследить распространение Calanus tenuicornic и С. lighti в северовападной части Тихого океана.

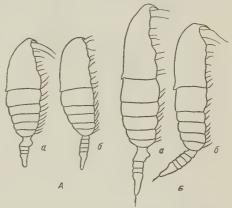


Рис. 1. Calanus tenuicornis (A) и Calanus lighti (Б) из северо-западной части Тихого океана. Общий вид сбоку. а — самка, б—

Calanus lighti в нашем материале корошо отличался от С. tenuicornis как по форме тела (рис. 1), так и по размеру:

		Промерено, экз.	Средн. длина, мм	Амплитуда ко- лебания, мм
Calanus	tenuicornis Самки Самцы	220 71	1,82 1,73	1,54—2,05 1,51—1,87
Calanus	lighti Самки Самцы	29 15	2,39 2,15	2,08—2,52 1,98—2,27

Таким образом, в нашем материале C. lighti и C. tenuicornis не перекрывают друг друга по размерам.

И тот и другой вид мельче, чем у берегов Калифорнии, и несколько уже

амплитуда колебания их размеров. К сожалению, неясно, какие именно примеры производил Боумен при определении отношения длины тела к его в соте, поэтому наши данные не могут быть сравнимы с его данными. Но ка и в материале Боумена, в нашем материале С. lighti по сравнению с С. t пиісогпіз имеет более удлиненную форму тела. Нами определилась максямальная длина тела, представляющая сумму измеренных отдельно длиг



Рис. 2. Распространение Calanus tenuicornis (1) и С. lighti (2) в северо-западной части Тихого океана (3 — оба вида отсутствуют). C^1 — северная и C^2 — южная границы зоны смешения субарктических и субтропических вод (по Л. А. Пономаревой и К. В. Беклемишеву (2))

цефалоторакса и длины абдомена, и максимальная высота цефалоторакса Отношение длины тела к высоте цефалоторакса равно в среднем у сам С. tenuicornis 4,3, у самцов 4,5, у самок С. lighti 4,9, у самцов 5, Как и у С. lighti из калифорнийских вод, в нашем материале у С. lighti сравнению с С. tenuicornis резче выражено дорзальное возвышение на за нем крае головы.

Распространение С. tenuicornis и С. lighti в северо-западной части Т хого океана представлено на рис. 2. В Охотском море и у Курильских осровов сборы планктона производились до 100 м, а на прочих станциях 500 м. С. tenuicornis распространенен по всей области исследования, оху тывающей субарктические (в южной их части) водные массы, зону смешен субарктических и субтропических вод, субтропические воды, а на сами 692

райних южных станциях, возможно, и тропическую водную массу (термипология А. Д. Добровольского (1)). Границы зоны смешения даны по
П. А. Пономаревой и К. В. Беклемишеву (2), установившим связь между
маспространением водных масс и некоторых планктонных организмов в те
ке сроки, когда был собран и наш материал. Численность С. tenuicornis
субтропических водах значительно ниже, чем в зоне смешения. В зоне смешения она достигает нескольких сотен (до 600) экземпляров под 1 м² в
в толще 0—500 м, а южнее не превышает 10—20 экземпляров под 1 м²
в толще 0—500 м. В Охотском море его численность также выше, чем
в субтропических водах, но точных количественных показателей пока нет.
Боумен у берегов Америки находил С. tenuicornis на станциях, расположенных от экватора до 10° с. ш. и от 23 до 40° с. ш. Таким образом, этот вид
встречается еще и в экваториальной водной массе, и в Калифорнийском тенении, представляющем переходную зону, где вторичная водная масса умеренных широт переходит в субтропическую.

Calanus lighti в нашем материале обнаружен только в области, занятой субтропической водной массой, его нет в субарктической водной массе и нет в зоне смешения. Численность 10—20 (до 50) экземпляров под 1 м² в толще 0—500 м. Боумен находил его у берегов Калифорнии на некотором расстоянии от берега. Вблизи берегов происходит подъем холодных глубинных вод (4), что, возможно, и препятствует подходу калянуса к берегам. Южнее, в районе Центральной Америки, где расположена экваториальная водная масса, С. lighti не обнаружен. Таким образом, этот вид свойствен субтропической (возможно, и тропической) водной массе и может быть ее индикатором при соприкосновении с субарктической и экваториальной водными мас-

сами.

Взрослые особи С. tenuicornis в нашем латериале в зоне смешения встречались в пробах планктона со така дартных г ризонтов от поверхности до 500 м. Максимальная ког центрация на разных станциях наблюдалась в 100—200, 50 — 100, 25 — 50, 10 — 25 м. Сутот ных вертикальных миграций при сравнении распредетения калянуса на станциях, взятых в разное время суток, обнаружено то было. В Куро-Сио С. tenuicornis отсутствовал в верхних 50 м. Максимальная концентрация наблюдалась в 50—100 или в 100—200 м. В зоне спешения температура воды на поверхности на разных станциях от 15 до 25°, а в Куро-Сио 27—29°, и только на глубине около 100 м опускается до 25° Очетидно, высокая температура верхних слоев воды заставляет калянуса слуститься глубже.

С. lighti, как уже отмечалось, в зоне смешения отсутствует. В Куро-Сио С. lighti не был обнаружен в верхних 25 м. Ввиду малой численности этого вида горизонт максимальной концентрации трудно указать. На большинстве станций он был обнаружен лишь в горизонтах 25 — 50 и 50 — 100 м, но на трех станциях был и в горизонте 200 — 500 м. Вертикальных суточных

миграций у него не было обнаружено.

Институт океанологии Академии наук СССР Поступило 26 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Добровольский, Водные массы северной части Тихого Океана, Докторская диссертация, МГУ, 1947. ² Л. А. Пономарева, К. В. Беклемишев, ДАН, 109, № 4 (1956). ³ Т. Е. Воw man, Pacific Sci., 9, № 4 (1955). ⁴ H. U. Sverđrup, R. H. Fleming, Bull. Scripps. Inst. Oceanorg. Univ. Calif., 4, № 10 (1941).



механическим разрывом ткани, а обособлением клеток колеоптиля. Такое мсхождение стенок колеоптиля наблюдалось нами ниже его верхушки на 121—0,24 мм (210—240 µ) на боковой стороне, противоположной щитку* протяжении нескольких (от 6 до 10) последовательных срезов (что сотавляло 90—160 µ) у всех просмотренных проростков пшеницы и ржи.

Кроме небольшой разницы в величине, отличий у отверстия колеоптиля шеницы и ржи не наблюдалось. Так как это узкое отверстие в стенке коссоптиля образовано обособлением его клеток, размеры которых возрастают мере роста самого колеоптиля, то и щель удлиняется, увеличивая приток тмосферного кислорода и давая свободный выход первому зеленому листу ародыша. В пользу того, что первый зеленый лист выходит через готовое тверстие в колеоптиле, а не сам разрывает его, говорит и такой факт, как пределенное место выхода первого листа — не через верхушку, где было ны легче механически прорвать ткань колеоптиля, а сбоку, несколько ниже верхушки и всегда на стороне, противоположной щитку.

Физиологическое значение наличия отверстия в колеоптиле проростков ве вызывает сомнения, и, по-видимому, оно существует не только у пшеницы

и ржи, но и у колеоптиля проростков других злаков.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило 15 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. С. Модилевский, Р. А. Бейлис, Журн. Инст. бот. АН УССР, № 13—14 1937). ² Я. С. Модилевский, Эмбриология покрытосеменных растений, Изд. АН УССР, 1953. ³ J. Percival, The Wheat. plant, London (1921). ⁴ М. С. Яковтев, Тр. Бот. инст. им. Комарова, сер. VII, в. 1 (1950).

^{*} Сторона колеоптиля, обращенная к прокамбиальному пучку центральной жилки первого зеленого листа.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИ

Ю. В. РАКИТИН, А. В. КРЫЛОВ и К. Г. ГАРАЕВА

о распределении и превращении метилового Эфира а-нафтилуксусной кислоты в клубнях картофеля

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 VI 1957)

Метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты нашел широкое применен как средство задержки прорастания клубней картофеля при длительном хранении и транспортировке (1-3, 6). Среди ряда химических соединени задерживающих прорастание картофеля, метиловый эфир α-нафтилукс ной кислоты занимает особое место, так как только этот препарат разрец Министерством здравоохранения СССР для использования на продовол ственном картофеле.

Спектрофотометрическими исследованиями (4) было показано, что мет ловый эфир а-нафтилуксусной кислоты, пепадающий в клубни картофе при обработке их этим препаратом, в основном концентрируется в перифер ческих слоях и кожуре. В сердцевине клубней препарат не был обнаруже Помимо того, сам по себе метиловый эфир а-нафтилуксусной кислоты в рек мендованных для обработки картофеля дозах оказался безвредным для

лорека и животных

Нами была поставлена задача изучить распределение метилового эфи а-нафтилуксусной кислоты в клубнях картофеля и провести наблюдение превращением этого препарата при хранении обработанных клубней.

В своих исследованиях мы применяли метиловый эфир а-нафтилукс ной кислоты, содержащий в карбоксильной группе радиоактивный углер С14. Этот препарат был синтезирован, по нашей просьбе, Ю. А. Баскаков под руководством Н. Н. Мельникова. В качестве опытного объекта испол зовали прорастающие клубни картофеля Берлихинген урожая 1953 г. В ка дую камеру помещали 10—12 клубней с общим весом 1 кг. Опыт проход при сопоставлении действия различных температур. В течение всего опь клубни находились под влиянием паров испытывавшегося препарата.

В качестве камер, в которых клубни подвергались действию паро использовали стеклянные сосуды емкостью по 6 л, установленные в пе вернутом положении на пластинах из плексигласа. Клубни размеща в этих камерах на специальных стеклянных подставках. Метиловый эф а-нафтилуксусной кислоты, взятый в количестве 300 мг, наносился при мощи микропипетки на фильтровальную бумагу, положенную в чаш Петри. Общая радиоактивность взятой дозы препарата была равна 0,4 м Открытую чашку Петри помещали под стеклянную подставку с клубня Затем стеклянный сосуд герметически соединяли с пластиной из плексигла при помощи менделеевской замазки. Испарение метилового эфира с пове ности смоченной им фильтровальной бумаги приводило к тому, что клус оказывались в атмосфере, насыщенной парами радиоактивного препара Камеры с клубнями на протяжении всего времени опыта находились в т ноте. Через каждые 24 часа через камеру продувался воздух. Последний давался при помощи нагнетательной груши в течение 35 мин. Вентиляц производили посредством двух трубок, одна из которых была вмонтирова 696

дно, а другая — в верхнюю часть сосуда. Воздух, эвакуировавшийся из камеры, проходил через систему поглотителей: сосуд с ксилолом, колонку кактивированным древесным углем (применяемым для противогазов), малый большой сосуды с 25% раствором едкого натра. Ксилол поглощал основую массу паров метилового эфира α-нафтилуксусной кислоты, остаток их дсорбировался активированным углем, щелочные поглотители удерживали

тлекислоту.

Можно было предполагать, что метиловый эфир α-нафтилуксусной кистоты, проникающий в клубни в виде паров, превращается в тканях в нафтилуксусную кислоту и α-метилнафталин. Если данное превращение место, то оно должно сопровождаться выделением углекислоты в ремультате декарбоксилирования. Ранее мы установили (5), что α-нафтилуктусная кислота, будучи введена в растение, подвергается превращению с обзазованием углекислоты за счет углерода карбоксильной группы. Следоважельно, и в данном опыте можно было вполне ожидать, что превращение нетилового эфира α-нафтилуксусной кислоты тоже будет сопровождаться процессом декарбоксилирования с выделением радиоактивной углекислоты.

В малый щелочной поглотитель, имеющий форму конусообразной проирки, наливалось 5 мл 25% раствора едкого натрия. Употребляя такой бъем щелочи, мы имели в виду получать в поглотителе по возможности тонцентрированный раствор образующейся соды и, соответственно, повышенную удельную радиоактивность раствора этого вещества. Большой щегочный поглотитель, вмещавший 350 мл 25% раствора едкого натра, предзаначался для полной очистки воздуха от углекислоты, в том числе и ра-

иоактивного углекислого газа.

По окончании опыта производили подсчет радиоактивности раствора малом поглотителе, а из клубней картофеля готовили срезы (толщиною 2 мм) ля получения радиоавтографов. Срезы высушивали в металлических престах между несколькими слоями фильтровальной бумаги и белой тонкой хлопатобумажной тканью. Прессы заряжали следующим образом. На металличекую пластинку накладывали 8 слоев фильтровальной бумаги и на них одинлой ткани. На ткань помещали сырые срезы клубней картофеля. Затем эти резы покрывались одним слоем ткани и 8 листами бумаги. Сверху бумаги омещали вторую металлическую пластинку и плотно сжимали содержимое пресса при помощи винтового зажима. Заряженный таким образом прессающим срезов, пластины пресса дополнительно сжимали. Это делали пресса утобы избежать сморщивания срезов.

Подготовленные таким образом срезы клубней закладывали в кассеты и рентгеновскую пленку. После месячной экспозиции рентгеновские пленки роявляли. Для того чтобы полностью снять все сомнения относительно юпадания паров радиоактивного метилового эфира ∝-нафтилуксусной кисюты в малый поглотитель с едким натром, в котором должна задерживаться адиоактивная углекислота, мы дополнительно осуществляли следующие перации. Содержимое поглотителя подкисляли серной кислотой и кипяили в течение 15мин. Выделившуюся при этом углекислоту поглощали новой орцией 25% раствора едкого натра в другом поглотителе. Затем снова поторяли то же самое. Содержимое поглотителя, в котором имелась раиоактивная сода, выливали в фарфоровую чашку и упаривали досуха. Образовавшийся осадок промывали серным эфиром, который является орошим растворителем метилового эфира α-нафтилуксусной кислоты. Эфир, оторым промывали осадок, подвергали исследованию на содержание в нем адиоактивности. Убедившись в том, что осадок не загрязнен радиоактивостью за счет попадания в малый поглотитель паров радиоактивного преарата, помещали 3—5 мг осадка на металлический диск и определяли в этой авеске радиоактивность, которая могла быть обусловлена в этом случае олько радиоактивной углекислотой, возникшей в результате превращения

в клубнях картофеля радиоактивного метилового эфира α-нафтилуксусн кислоты. Подсчет радиоактивности производили на торцовом счетчи

Температура хранения клубней, [©] С	Число импульсов на 100 мг осадка за 1 мин
2025	446,0
10—12	167,5
[5—6 _a	27,4

Проведенный опыт показывает, что метиловый эфир α-нафтилуксусн кислоты, проникнув в клубни картофеля, претерпевает химические превремения с выделением углекислоты за счет декарбсксилирования. Кроме токак видно из приведенных данных, с повышением температуры указанн превращения препарата усиливаются. Это в свою очередь свидетельству о том, что с повышением интенсивности обмена веществ увеличивается скорость превращения проникшего в клубни метилового эфира α-нафти уксусной кислоты. Если же учесть, что превращение названного эфира сопрвождается в конце концов ослаблением его физиологической активности, съдовательно и его токсичности, то, естественно, подтверждается сделань ранее заключение, что при усилении интенсивности метаболизма усил вается и превращение метилового эфира α-нафтилуксусной кисло (3,6).

Полученные радиоавтографы показывают, что метиловый эфир α-нафті уксусной кислоты концентрируется главным образом в кожуре и перио рийных слоях клубней. Это заключение полностью соответствует результам ранее проведенных исследований, касающихся спектрофотометрическ определений метилового эфира α-нафтилуксусной кислоты в клубнях карфеля (4). Кроме того, радиоавтографы свидетельствуют о том, что даннопрепарат накапливается в почках и сосудистой системе клубней.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева Академии наук СССР

Поступило 19 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. В. Ракитин, Природа, № 5, 106 (1952). ² Ю. В. Ракити А. В. Крылов, Руководство по задержке прорастания клубней картофеля при х нении и транспортировке, Изд. АН СССР, 1952. ³ Ю. В. Ракитин, Физиол. рас 2, № 1, 84 (1954). ⁴ В. М. Вадимов, А. И. Штенберг, Тр. Инст. физираст. им. К. А. Тимирязева АН СССР, 8, в. 2, 351 (1954). ⁵ Ю. В. Ракити А. В. Крылов, Физиол. раст., 1, № 2, 173 (1954). ⁶ Ю. В. Ракитин, Усовр. биол., 36, 3(6), 289 (1953).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Р. Х. ТУРЕЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА И ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕОДОЛЕНИЕ ПОЛЯРНОСТИ У ЧЕРЕНКОВ ВИНОГРАДА И ВИШНИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 27 VI 1957)

Растительный организм представляет собой единое целое, в котором тдельные органы и части находятся в постоянном взаимодействии. В основе того взаимодействия лежит полярность, проявлющаяся в морфолого-фичиологических различиях полярных концов (2,6). Различными воздействими, изменениями внешних и внутренних условий полярность можно предолеть или сместить (7,8).

Изучение явления полярности и ее смещение наиболее удобно проводить а стеблевых черенках. Смещение полярности представляет интерес с точки рения овладения процессом образования корней и побегов на необычном

лесте.

В данной работе была поставлена задача сместить полярность в образовании корней у зеленых черенков винограда и вишни с помощью стимуляторов роста, темноты и низкой положительной температуры. Черенки винограда сорта Русский Конкорд и вишни сорт Полевка резались с зеленых побегов прироста текущего года. Укоренение черенков проводилось в паршиках в теплице. Субстратом для укоренения служил речной песок.

Опыт № 1. Влияние стимуляторов роста на реодоление полярности. О преодолении полярности у ченков при воздействии на них стимуляторами роста имеются указания

литературе (⁵, ¹⁰, ¹², ¹³).

Зеленые черенки винограда погружались верхушкой или основанием раствор гетероауксина концентрации 200 мг/л на 15 час. черенки вишни огружались в раствор ИМК концентрации 25 мг/л на то же время. У обеих ультур гетероауксин или ИМК стимулировали корнеобразование как уснования при обычной посадке, так и на морфологически верхних концах еренков — при посадке в перевернутом состоянии. Без обработки стимуля-

ррами корни на морфологических верхушках не образовались.

Роль стимуляторов роста в преодолении полярности у черенков заклюдется, по-видимому, в нарушении обычного передвижения веществ. Под пиянием стимуляторов усиливается отток питательных веществ к местам бработки, в результате чего быстрее идет образование корней (⁵). Тупирову (⁴) удалось вызвать у деревянистых черенков винограда образование орней на морфологических верхушках без применения стимуляторов. Однаров работе Айвазяна и Костюка (¹), в которой опыты ставились по той же стодике, данные Тупикова не подтвердились. В опытах этих авторов с деренистыми черенками винограда, независимо от того, как они были поставины, на свету и в темноте, побеги образовались на морфологических вергиках и росли вверх, а корни образовались у основания и росли вниз. О пыт № 2. Влияние предварительного затемения побегов на материнском растении или

ения побегов на материнском растении или арезанных черенков. О положительном действии этиоляции затемнения на корнеобразование растений мы находим указания у многих авторов (°, °, 11). Исходя из работ этих авторов, мы поставили своей задач с помощью затемнения и стимуляторов роста сместить полярность в обраствании корней у черенков. Для этой цели проводилось 10-дневное затемнен побегов прироста текущего года на материнском растении вишни и виноград

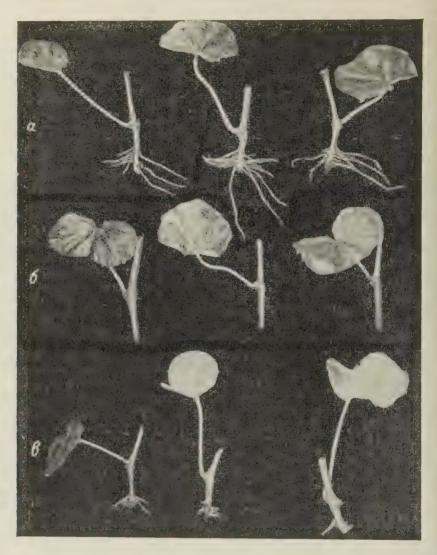


Рис. 1. Перевернутые зеленые черенки винограда сорта русский конкорд: a — с побегов, затемнявшихся на материнском растении и обработанных гетероауксином, δ — с побегов, затемнявшихся на материнском растении, не обработанных гетероауксином, δ — с незатемнявшихся побегов, обработанных гетероауксином

На побеги до верхушки одевались матерчатые мешочки (внутри черни снаружи белый), верхушки побегов не затемнялись. После непрерывнию-дневного затемнения побеги срезались вместе с контрольными побегамне подвергавшимися предварительному затемнению. Половина опытни контрольных черенков обрабатывалась стимуляторами, другая поло на обработке не подвергалась.

В опыте с вишней предварительное затемнение побегов на материнст растепии на процесс корнеобразования и смещение полярности не оказникакого влияния. У черенков винограда, срезанных с предварител затемнявшихся побегов на материнском растении, происходило более инт 700

вное корнеобразование, а при воздействии гетероауксином и более сильное нещение полярности. Черенки винограда, срезанные 2 VII с затемнявшихся обегов, 15 VII уже образовали корни, черенки же незатемнявшихся побев начали укореняться 19—20 VII. Окончательный учет результатов был роведен 15 VIII (см. табл. 1).

Из табл. 1 видно, что ррмально посаженные чеенки, нарезанные с побеов, подвергавшихся предарительному затемнению а материнском растении, али больший процент укоенения и более развитую очку корней, чем контольные черенки, как в слуае обработки гетероауксиюм, так и без обработки.

Как показывают данные абл. 1 и рис. 1, одно лишь атемнение не вызывало обазования корней на посаженных в перевернутом поожении морфологически ерхних концах черенков, но атемнение способствовало бразованию корней, если ерхушки обрабатывались

Затемнение зеленых чевишни и винорада, взятых с побегов

аствором гетероауксина. енков

Таблица 1

Образование корней у зеленых черенков винограда в зависимости от затемнения побегов и от обработки черенков гетероауксином

Вариант опыта	Число укоре- нивш. черен- ков в. %	Число корней на 1 черенке	Длина корней в см
---------------	--	------------------------------	----------------------

Черенки посажены нормально

Предваритель- ное затемне-	Гетероауксин Без гетероаук-	93	18—25	3—11
ние побегов Контроль	сина Гетероауксин	93 53	3—6 5—8	18—2 5 5—8
	Без гетероаук-	53	3-4	7—12

Черенки посажены в перевернутом положении

Предваритель-	Гетероауксин Без гетероаук-	73	12—14	10—12
ние побегов Контроль	сина Гетероауксин Без гетероаук-	0 40	7—10	3—5
	сина	0	_	

рироста текущего года, проводилось в течение 5 дней в парнике, покрытом ерной бумагой. Для затемнявшихся и контрольных черенков схема опыта

была та же, что при затемнении побегов на материн-

ском растении.

Таблица 2

образование корней у черенков винограда в зависигости от их затемнения и обработки гетероауксином

Вариант опыта	Число укоре- нивш. черен- ков, в %	Число корней на 1 черенке	Длина корней, в см
---------------	--	------------------------------	-----------------------

Черенки посажены нормально

темнение че-	Гетероауксин Без гетероаук-	80	15—20	5—8
ренков	сина Гетероауксин	80 46	3—6 4—8	10—12 3—7
	Без гетероаук- сина	46	3—4	7—10

Черенки посажены в перевернутом положении

атемнение че-	Гетероауксин Без гетероаук-	40	8-10	5—6
ренков Онтроль	сина Гетероауксин	0 40	6—9	3—5
	Без гетероаук- сина	0		_

Черенки вишни не реагировали на пребывание в темноте. Затемнение на черенках винограда оказало положительное действие и способствовало более сильному корнеобразованию, но без применения гетероауксина затемнение не способствовало преодолению полярности (табл. 2). У черенков, посаженных в перевернутом положении, гетероауксин способствовал образованию корней на морфологических верхушках затемнявшихся и незатемнявшихся черенков, но у затемнявшихся черенков процесс образования корней был более интенсивный.

Таким образом, предварительное затемнение побегов и самих черенк винограда заметно усиливает образование корней при обычной посади а в сочетании с гетероауксином способствует более сильному смещен полярности корнеобразования.

Таблица 3

Образование корней у черенков вишни разного размера (в процентах)

Варнанты опыта	Длина	черенк	ов, см	Примечание
	4	8	12	Примечание
			-	

Черенки посажены нормально

| 80 | 100 | Корни образова-27 33 Без ИМК лись у основания

Черенки посажены в перевернутом положении

ИМК	0	0	40	Корни	00	разова-
Без ИМК	0	0	0	лись	на	морфо-
				логич	ески	верх-
				нем к	онце	-

Опыт № 3. Вли ние пониженно температуры F преодоление Черен лярности. винограда и вишни до г садки на укоренение в держивались при темпер туре $+5^{\circ}$ в течение 5 дне при слабом освещении л лампа: минесцентными белого света.

Просмотр черенков в нограда через 21 день по ле посадки показал, ч низкая температура в с четании с гетероауксин содействовала ускореня процесса корнеобразов более сильно! И росту корней по сравнени

с черенками, обработанными гетероауксином, но не получившими низко температуры (рис. 2). У черенков, посаженных в перевернутом положени пониженная температура в сочетании с гетероауксином вызвала появлен корней одновременно на морфологически верхних частях черенков и основания.

Черенки вишни на предварительное пребывание при низкой положител

ной температуре не реагировали.

Опыт № 4. Влияние размера черенков на пре одоление полярности. В этом опыте изучалось влиян размера черенков на преодоление полярности. В опыт брались зелени черенки вишни Полевка длиною 4 см, 8 см и 12 см. Черенки каждой групг обрабатывались: одна половина раствором ИМК, а другая — водой высаживались в обычном и перевернутом положении. Результаты опыто сведены в табл. 3. Эти данные показывают, что те же факторы, которы стимулируют образование корней у нормально ориентированных черенко на базальных концах — достаточная длина черенков, обработка стимулят рами роста, воздействие затемнением, низкой положительной температ рой, - способствуют преодолению полярности образования корней у пер вернутых черенков.

> Поступило 27 VĬ 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

МОРФОЛОГИЯ

Л. Н. ВЕЙЦМАН

О НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ЦЕСАРОК И КУР-ЛЕГГОРНОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 5 І 1957)

Обыкновенные, или серые, цесарки (Numida meleagris L.), принадлежащие к семейству фазановых (Phasianidae), являются родственниками домашних кур. В отличие от последних, цесарки значительно меньше изменились под влиянием одомашнивания (1).

Дикие цесарки хорошо бегают и часто летают, что неоднократно отмечали исследователи, видевшие этих птиц на их родине (2-4). Домашние цесарки полностью сохранили способность к быстрому бегу и, в меньшей стешени, к полету. Приходилось наблюдать, как цесарки поднимались в воздух и летели на высоте 5—10 м. Они пролетали, не касаясь земли, более 200 м.

Представляло интерес установить, отражается ли способность домашних цесарок к быстрому бегу и полету на величине и строении грудных (m. pectoralis) и ножных (m. tibialis anticus) мышц у этих птиц сравнительно \mathbf{c} курами. Этот вопрос почти не отражен в литературе (5 , 7).

Для изучения веса мышц брали двухлетних цесарок-самок и одновозрастных кур-леггорнов средней для данного возраста упитанности и живого веса, находившихся в одинаковых условиях содержания и кормления. Птиц забивали и отделяли указанные мышцы. При этом оказалось, что цесарки обладают значительно более крупными грудными мышцами, нежели куры.

Таблица 1 Весовые показатели некоторых мышцу двухлетних цесарок-самок и одновозрастных кур-леггорнов

		арки олов)	Куры (5 голов)		
Показатель	Г	%	Γ	%	
Живой вес птиц перед забоем Вес птиц после обес-	2123		2129		
кровливания и снятия перьев Вес грудных мышц Вес ножных мышц	1980 406,3 247,5	100,0 20,5 12,5	1980 333,3 255,4	100,0 16,7 12,9	

У вышеуказанных птиц были также произведены измерения толщин

элементарных мышечных волокон.

Кусочки мышц, вырезанные у каждой птицы сразу после забоя строго определенном месте, фиксировались 10% раствором формалин в течение 3 мес. Для приготовления временных препаратов расчленял кусочки мышц на отдельные пучки волокон, отделяли их и переносили в предметное стекло в каплю глицерина. Объект расщепляли препаровали ными иглами на элементарные мышечные волокна.

Измерения толщины волокон производились при небольшом увеличения микроскопа (180×), с помощью окуляр-микрометра. Каждое отдельное волокно измеряли в трех местах и исчисляли его истинную среднюю величину Для одной птицы делали по 200 тройных измерений толщины волокон в груж

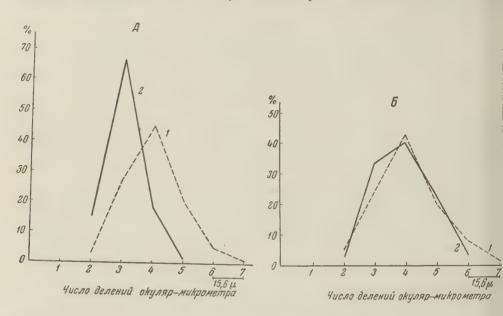


Рис. 1. Распределение элементарных мышечных волокон по их толщине в грудных (A) в ножных (Б) мышцах цесарок (I) и кур (2)

ной и столько же в ножной мышце. Промеры дали следующие результать (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2
Толщина элементарных мышечных волокон у цесарок и кур-леггорнов
(в микронах)

Грудные мышцы	Цесарки	Куры	Ножные мышцы	Цесарки	Куры
Средняя	61,3	46,8	Средняя	61,3	60.8
Минимальная	31,2	31,2	Минимальная	31,2	31,2
Максимальная	109,2	78,0	Максимальная	109,2	93,6

Наблюдения показывают, что вес грудных мышц у цесарок больше на 23%, а толщина элементарных мышечных волокон выше как по относительным, так и по абсолютным показателям (на 31% в грудных мышцах и на 3,7% в ножных мышцах), чем у кур-леггорнов, да и пределы колебаний 704

олщины волокон у цесарок значительно шире. Наиболее отчетливо эти азличия проявляются в грудных мышцах, что, вероятно, сбъясняется соранением у цесарок способности к полету.

Всесоюзная сельскохозяйственная выставка

Поступило 4 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Ч. Дарвин, Изменение животных и растений в домашнем состоянии, 1941. Д. Ливингстон, Ч. Ливингстон, Путешествие по Замбези, 1948. Г. Стенли, В дебрях Африки, 1948. Ф. А. Ваппеттап, The Birds of Tropill West Africa, 1930. Б. В. Бürigen, Die Geflügelzucht, 1927. В. Сhепеvard, intades et dindons, 1931. С. F. Langworthy, Farmer's Bull., № 234 (1905).



МОРФОЛОГИЯ

Л. П. ТАТАРИНОВ

механизм движения языка бесхвостых земноводных

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 5 І 1957)

Общеизвестно, что бесхвостые захватывают пищу при помощи языка, покрытого клейкой слизью. За единичными исключениями (Rhynophrinus, Bufo verneria) язык у них прикреплен к нижней челюсти передним концом и при захвате пищи поворачивается вокруг него почти на 180°. Некоторые авторы полагали, что язык выбрасывается изо рта действием подъязычной мышцы (1), другие утверждали, что это движение вызывается повышением тургора в лимфатических синусах языка, обусловленным сокращением собственной мускулатуры последнего (2). После работы Гауппа (3) стало общепринятым, что язык бесхвостых выбрасывается действием подбородочно-

язычных, а втягивается в рот действием подъязычных мышц.

Однако ни одно из предложенных объяснений нельзя считать свободным от возражений. Действительно, в момент, когда язык выброшен изо рта, волокна подбородочно-язычных мышц идут из его тела назад и вниз (рис. 1), и их сокращение должно способствовать втягиванию языка, а не его выбрасыванию. Кроме того, сокращение подбородочно-язычных мышц, волокна которых проходят главным образом вдоль тела языка, должно вести к укоочению последнего. Между тем, язык бесхвостых при выбрасывании удли имется. Это обстоятельство было отмечено еще Бекером (4), который, хотя и отводил основную роль в выбрасывании языка подбородочно-язычным мышцам, считал, что задняя часть тела языка выбрасывается главным образом под действием поперечного пучка собственной мускулатуры последиего. Не могут выбрасывать язык и подъязычные мышцы; правда, часть их олокон проходит в теле языка спереди назад и может приподнимать задиюю часть тела языка, но сокращение основной части этих мышц ведет к втягиванию языка в рот. Несостоятельно и предложенное Гертогом объясение движений языка: по данным киносъемки продолжительность выбрасыания языка у серой жабы, например, не превышает 0,1 сек. (5), что возюжно лишь при чисто мышечном механизме движения.

Мы пришли к выводу, что основную роль в выбрасывании языка бествостых играют подбородочно-подъязычные мышцы, точнее, их медиальные юрции, прикрепляющиеся к подбородочным костям нижней челюсти. Блаюдаря эластичности хрящевого соединения подбородочных костей с зубыми сокращение этих мышц должно вести к некоторому изгибанию подбородочной части нижней челюсти вперед и вниз (рис. 1). Такое изгибание выывает вращение тела языка, связанного с подбородочными костями сухожильной дугой и телом подбородочно-язычных мышц, и приводит к его вырасыванию. Возможность такого механизма можно показать на препаратах ижней челюсти и языка бесхвостых, сгибая подбородочную часть нижней елюсти или натягивая подбородочно-подъязычные мышцы. Осуществление того механизма показывают киносьемки серой жабы (5,6), по которым ыбрасывание языка всегда сопровождается изгибанием подбородочной асти нижней челюсти. Известное значение в выбрасывании языка имеет

и перемещение вперед подъязычного аппарата, также обусловливаемое дествием подбородочно-подъязычных мыши. При этом перемещается впераместо отхождения подъязычных мыши, связывающих язык с подъязычны

аппаратом и натягивающихся при выбрасывании языка.

Мы не считаем, что подбородочно-язычные мышцы не играют никаки роли в движении языка бесхвостых. Их сокращение ведет к приподнимани тела языка над нижней челюстью, что облегчает его дальнейшее выбрасывние при сгибании подбородочных костей. Известную роль подбородочныя язычные мышцы могут играть и в первый момент втягивания языка в рогоднако решающая роль при выбрасывании языка принадлежит именно подбородочно-подъязычным и при втягивании — подъязычным мышцам.

Косвенно наши представления о движении языка бесхвостых подтверх даются сравнительноанатомическими данными о строении симфизиально части нижней челюсти у безъязычных бесхвостых (сем. Pipidae). Предста



Рис. 1. Мускулатура языка бесхвостых (схема): 1 — тело языка, 2 — подъязычная мышца, 3 — подбородочно-язычная мышца, 4 — основание языка, 5 — подбородочная кость, 6 —подбородочно-подъязычная мышца

вители этого семейства питаются в воде и захватывают пищу челюстями Соответственно, они утратили язык и подбородочные кости, и симфиз ниж ней челюсти образован у них зубными костями. Обычно отсутствие подбо родочных костей у пиповых связывают с якобы преобразованным у них меха низмом замыкания наружных ноздрей при дыхании (7). Однако, по на шим данным, у шпорцевой лягушки (Xenopus laevis) наружные ноздри за мыкаются, как и у остальных бесхвостых, крыловидным хрящом обонятель ной капсулы. Как и у всех бесхвостых, аппарат замыкания ноздрей у шпор цевой лягушки приходит в действие при смещении нижней челюсти впере и вверх, обусловленном сокращением главным образом передней крыловид ной мышцы. При этом симфизиальная часть нижней челюсти надавливае на предчелюстные кости и вызывает приподнимание последних, передаю щееся крыловидным хрящам. Для осуществления всех этих действий само стоятельность подбородочных костей не имеет большого значения, и и обособление у бесхвостых мы связываем с развитием специфичного для ни механизма движения языка, а не с механизмом замыкания наружных нозд рей при дыхании, как это обычно делают в литературе.

Строение языка в деталях значительно варьирует у различных бесхвостых *. У наиболее примитивных бесхвостых (сем. Leiopelmidae) подбородочно-подъязычная мышца отходит от передней части пластинки подъязычног аппарата, в то время как у остальных бесхвостых ее отхождение смещаетс на задне-внутренние отростки последнего (9). С этим связано относительно удлинение подбородочно-подъязычной мышцы, что делает возможным боле значительное смещение вперед подъязычного аппарата при ее сокращении и тем самым облегчает выбрасывание языка. У круглоязычных и чесночни

^{*} Мы исследовали в этом отношении 18 видов 8 родов: Bombina (жерлянка), Alytes (жаба-повитуха), Хепориз (шпорцевая лягушка), Pelobates (чесночница), Pelodytes (крестовка), Bufo (жаба), Hyla (квакша), Rana (лягушка).

сем. Discoglossidae и Pelobatidae) подбородочно-язычные мышцы не обрауют характерную для лягушек и жаб непарную основную порцию. У кругоязычных, как и у хвостатых, главная часть этой мышцы не погружается лубоко в тело языка, а следует вдоль вентральной поверхности последнего. азделяясь на расходящиеся радиально волокна, достигающие заднего рая языка. Подъязычные мышцы у круглоязычных также остаются парыми, причем у жерлянок они входят в тело языка близ его заднего края, римерно на уровне задней четверти последнего. У жабы-повитухи задний рай языка становится более свободным, и сравнительно большая часть воокон подъязычных мышц загибается в теле языка назад. У чесночницы и рестовки уже вполне выражено прикрепление языка передним краем, а одъязычные мышцы более или менее сливаются, но непарная основная пория подбородочно-язычных мыщц образуется лишь у жаб (сем. Bufonidae). квакш и лягушек (cem. Hylidae и Ranidae) эта порция утрачивает всякие леды парности, полоска хряща, разделяющая подбородочные и зубные кости, становится более гибкой, что допускает более резкое загибание нижней челюсти, а на заднем конце языка образуются направленные назад выосты — рога. Соответственно, у лягушек и квакш язык достигает максииальной подвижности.

Приведенные данные показывают, что у более примитивных бесхвостых сем. Leiopelmidae, Discoglossidae) мускулатура языка принципиально не отличается от мускулатуры языка хвостатых, имеющих свободный спередизык. Тем самым становится возможным предположение, что малая подвижность языка примитивных бесхвостых первична. Исходным для бесхвостых был скорее всего грибовидный язык, в пользу чего говорит известная свобода не только заднего, но и переднего края языка у круглоязычных и широкое распространение грибовидного языка у хвостатых. Прикрепление изыка передним краем прогрессивно развивалось уже в филогенезе бесхво-

гых.

Использование языка для захвата пищи не является чем-то уникальным. Оно широко распространено у примитивных наземных позвоночных, в том писле у многих наземных хвостатых. Биологически такая функция языка компенсирует малую подвижность головы земноводных, связанную с отсуттвием у них шеи. У высших наземных позвоночных подобное употребление изыка встречается лишь в специальных случаях — например при добывании ищи из закрытых убежищ, как у дятлов, или же при питании муравьями термитами.

Палеонтологический институт Академии наук СССР Поступило 5 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Dugés, Mém. Acad. Roy. Sci. Inst. France, Sci. Math. Phys., 6 (1835). ² M. Hertog, Ann. Mag. Nat. Hist., 27, 74 (1901). ³ E. Gaupp, Anat. Anz., 19, 174 (1901). ⁴ H. Böker, Einführung in die vergleichende biologische Anatomie des Wirbeltiere, 2, 1937. ⁵ O. Barcley, Nature, 150, 376 (1942). ⁶ M. Smith, The British Amphibia and Reptilia, 1950. ⁷ G. K. Noble, The Biology of the Amphibia, 1931. ⁸ E. Trewavas, Phyl. Trans. Roy. Soc., London, B, 202, 401 (1933).

ФИЗИОЛОГИ

П. А. КОРЖУЕВ и В. П. ГАЛКИНА

КОЛИЧЕСТВО КРОВИ И ГЕМОГЛОБИНА В ОРГАНИЗМЕ ПТИЦ В ПЕРИОД ИНКУБАЦИИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 24 XII 1956)

Одной из важнейших выполняемых кровью функций является ее дых тельная функция. В настоящее время накоплен ряд фактов, свидетельс вующих о наличии тесной зависимости между активностью животного, е потребностью в кислороде и эффективностью дыхательной функции кров в частности количеством крови в организме и количеством гемоглобия

в крови (3,4).

Сравнительно-физиологические данные, касающиеся крови различнь групп позвоночных животных, свидетельствуют о том, что чем выше акти ность животного, чем более подвижный образ жизни характерен для него тем больше крови в его организме, тем выше обеспеченность организма г моглобином. Однако эти различия в количестве крови и гемоглобина свои ственны не только представителям разных крупных систематических группозвоночных животных (например, рыбы и наземные позвоночные животные), но у некоторых групп — одним и тем же животным в разные период онтогенеза.

При изучении морфо-физиологических особенностей плодов овец пород Советский меринос было показано, что начиная с третьего месяца внутря утробной жизни, количество крови у них резко увеличивается, достига максимума к моменту рождения (5). Эти наблюдения находятся в соответс вии с давно известным фактом, что у новорожденных млекопитающих, в ча стности у человека, в крови содержится больше эритроцитов и гемоглобина чем в организме матери (13). Было показано также, что не только содержани эритроцитов и гемоглобина в крови, но и общее количество крови у новорож денных млекопитающих значительно больше, чем в организме матери (7,8,5 Согласно одной точке зрения, наличие большого количества крови и гемогло бина в организме новорожденных млекопитающих представляет следстви случайного, частичного перехода крови из сосудов плаценты в сосудистур систему плода, а сама плацента рассматривалась как «экстраэмбриональна ткань» (8). Согласно другой точке зрения, высокое оснащение организма плод кровью и гемоглобином следует считать своеобразной формой приспособ ления к специфическим условиям внутриутробного развития, в первую оче редь как способ обеспечения организма плода кислородом (5).

В связи с этим было высказано предположение, что у плодов млекопитающих органы кроветворения, в первую очередь костный мозг, должны имет максимальное развитие. Имеющиеся литературные данные (1,2) свидетель ствуют о том, что скелет новорожденных млекопитающих (составной часты которого является костный мозг, как очаг кроветворения) имеет относительн более тяжелый вес, превышая в два-три раза вес скелета материнского ор

ганизма.

Если верны эти положения о наличии тесной связи между количеством крови и гемоглобина в организме, с одной стороны, и уровнем развити: 740

оганов кроветворения у млекопитающих при внутриутробном развитии, другой, то можно ожидать, что у представителей другого класса высших озвоночных— птиц, с иным типом эмбрионального развития, протекаюим вне организма матери, должны отсутствовать особенности, характер-

ые для млекопитающих

Действительно, проблема обеспечения организма кислородом у птиц период эмбрионального развития не стоит так остро, как у млекопитающих, оскольку поступление кислорода обеспечивается наличием большого ко-ичества пор в скорлупе яйца (например, 17000 пор в курином яйце) (11). Потому можно ожидать, что у птиц к моменту выклева из яйца содержание рови и гемоглобина в организме птенца не должно превышать соответствую-дего уровня в материнском организме, так же как и относительный вес скета не должен быть больше веса скелета организма матери.

В качестве объекта нашего исследования были взяты зародыши кур пооды белый леггорн, уток породы пекинская и зеркальная, индеек и голубя. Вародыши для исследования брались в последние дни инкубации яиц и в момент выклева. Определялось количество крови и гемоглобина, вес скелета, мускулатуры, кожи и других органов зародыша. Количество крови пределялось методом экстрагирования, гемоглобин — гемометром Цейсса.

Одновременно совместно с Н. И. Чадаевой были проведены определения количества крови, гемоглобина, веса скелета, мускулатуры, внутренних рганов у взрослых кур породы белый леггорн (8 особей) и у домашних голубей (8 особей).

i (o ocooen).

Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 1 и 2, из

Таблица 1 Содержание крови и гемоглобина у некоторых птиц в момент выклева

	ДН.		Вес эмбриона,		Содержание крови			Содержание гемоглобина	
Вид, порода	Bospacт в Bec sıйца в	с желтком	без желт-	B CM ³	в % к ве- су тела	в % к ве- су эмбр. с желтком	вг%	в г на 1 кг	
Імпленок породы белый лег- горн То же Утенок пекинской породы п	20 21 21 26 28 28 27 27 27 28 29 24 27 28 17 27	55,4 50,5 50,4 86,0 75,2 77,3 62,2 60,0 76,0 77,1 70,8	45,6 40,1 40,2 61,5 59,2 62,9 36,6 51,0 50,1 44,4 53,8 61,2 56,5 15,7 116,0	34,6 28,1 21,3 48,9 50,5 49,5 30,5 44,5 44,0 32,7 35,0 47,3 115,9	1,33 2,4 1,6 4,3 4,3 1,6 1,8 3,0 3,8 1,8 3,0 3,8 5,6	2,50 5,0 3,2 5,9 6,0 5,9 2,6 4,6 5,3 4,1 5,6	3,1 6,2 4,0 8,3 7,6 7,3 4,7 5,4 4,7,5 5,8 4,7,5 5,3 7,0 10,6 5,1	6,1 6,6 4,1 6,6 4,1 5,9 6,1 5,0 7,7 6,8 3,7 6,2	1,8 3,2 6,3 3,7 2,6 3,7 2,5 4 2,5 4,5 3,7 4,5 4,7 3,0

которых видно, что количество крови в организме зародыша на самых поздних стадиях инкубации почти не отличается от количества крови в организме зарослых птиц. Так, например, у взрослых кур количество крови в организме составляет в среднем 4,3% от веса тела, а у цыплят накануне выклева среднем 4,4%. В отношении утят и индюшат сравнение наших данных по вародышам с литературными данными по крови взрослых птиц (9,10,12) свидетельствует о таком же соотношении, как и получено нами для цыплят в взрослых кур.

Вместе с тем выяснилось, что у птенцовых (голуби) по сравнению с выводковыми (куры) имеется более низкая обеспеченность гемоглобином орга-

низма птенцов в момент выклева, чем взрослых птиц.

Относительный вес скелета, сердца и крови (в процентах к весу тела) и содержание гемоглобина в крови некоторых видов млекопитающих и птиц

		Млекопитающие				Птицы	
		лошадь (²)	свинья (°)	овца	морская свинка*	курица	rony6b
Скелет Сердце Кровь Гемо- глобин	Новорожденные Взрослые Новорожденные Взрослые Новорож денные Взрослые Новорожденные Взрослые	30,0 13,0 9,9 7,9 6,8 3,9	18,5 7,4 8,0 3,0	18,0 8,0 9,0 4,5 12,0 8,0 1,8 0,8	20,5 6,3 5,3 2,6 5,2 3,0 1,2 0,4	10,0 9,5** 4,2 3,8** 4,0 4,3** 0,3 0,4**	10,6 10,2** 8,3 13,5** 10,5 10,5** 0,4 1,3*

^{*} Данные получены совместно с Т. Барановой. ** Данные получены совместно с Н. И. Чадаевой.

В табл. 2 представлены сравнительные данные по крови, гемоглобин весу скелета и сердечному индексу для некоторых представителей птиц млекопитающих. Эти данные показывают наиболее характерные особе ности, свойственные внутриутробному развитию млекопитающих и эмбри нальному развитию птиц. У новорожденных млекопитающих отмечается зн чительно более высокая обеспеченность организма кровью и гемоглобино значительно более высокий относительный вес скелета, в два-три ра превышающий относительный вес скелета материнского организма, а такх вдвое более высокий, чем у организма матери, сердечный индекс.

У птенцов подобная разница отсутствует (вес скелета, количество крог в организме) или даже имеют место обратные соотношения (количество гем глобина на единицу веса тела, сердечный индекс у птенцовых). Интересно, ч органы, не имеющие отношения к транспорту кислорода, у птиц и млекоп

тающих по весу существенно не различаются.

Нам кажется, что наиболее правильным объяснением имеющихся особе ностей крови, сосудистой системы (сердечный индекс) и скелета птиц и млек питающих может быть только признание зависимости между удельным весо этих систем органов и уровнем обеспечения организма кислородом.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова Академии наук СССР

Поступило 24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Бровар, Тр. Тимирязевск. с.-х. акад., в. 31, 185 (1944). ² Р. И. Б ¹ В. Я. Бровар, Тр. Тимирязевск. с.-х. акад., в. 31, 185 (1944). ² Р. И. Бтаева, Влияние питания жеребых кобыл на утробное развитие их приплода. Диссертаци М., 1952, стр. 197. ³ П. А. Коржуев, Усп. совр. биол., 33, 391 (1953). ⁴ П. А. Коржуев, Усп. совр. биол., 39, 163 (1955). ⁵ П. А. Коржуев, Тосесии Акад. наук ТуркмССР, 1955, стр. 163. ⁶ К. Б. Свечин, Тр. Днепропетровсс.-х. инст., 5, 149 (1952). ⁷ J. Barcroft, T. Gotsev, J. Physiol., 90, № 1, (1937). ⁸ R. Elliot, F. Hall, S. Hugget, J. Physiol., 82, 160 (1936). ⁹ М. МсСаrtney, Poultry Sci., 31, 184 (1950). ¹⁰ К. Мепоп, J. Univ. of Bomba 20, 47 (1952). ¹¹ С. Туlег, J. Sci. Food and Agricult., 4, 266 (1953). ¹² Y. Yopher, J. Fendrich, A. Davies, Am. J. Physiol., 175, 178 (1953). ¹³ М. Witrobe. Clinical Haematology. 1946. trobe, Clinical Haematology, 1946.